Série A, N° 4417
N° d'ordre : 5265

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gholamréza GHAZI-MOGHADDAM

1re THÈSE :

ETUDE DES SOLUTIONS DE SILICATE DE POTASSIUM PAR DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

2e THÈSE :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1 FEV 1965 devant la Commission d'examen

MM. CHATELET *Président*
MAITTE, LEFEBVRE } *Examinateurs*

IMPRIMERIE
R. FOULON & Cie
29, RUE DEPARCIEUX, 29
PARIS — 1964

Série A, N° 4417
N° d'ordre : 5265

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gholamréza GHAZI-MOGHADDAM

1re Thèse :

ETUDE DES SOLUTIONS DE SILICATE DE POTASSIUM PAR DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

2e Thèse :

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. CHATELET *Président*
MAITTE, LEFEBVRE *Examinateurs*

IMPRIMERIE
R. FOULON & Cie
29, Rue Deparcieux, 29
PARIS — 1964

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés
PRÉVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN ...	T	Biologie anim. (S.P.C.N.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédimentation.
GAUTHERET ...	T	Biologie végét. (P.C.B.)
R. LUCAS	T	Recherches physiques
A. THOMAS ...	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC ...	T	Biologie végét. (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organ. et struct.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES ...	T	Théories physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéral. et Cristallogr.
J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Phys. des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul différ. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique)
BRELOT	T	Calcul différ. et intégral
NORMANT	T	Chimie organique
BÉNARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD ...	T	Botanique

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition
Salem	T	Mathématiques générales
Lelong	T	Application de l'analyse à la géométrie
Devillers	T	Anatomie et Histologie comparées
Ehresmann	T	Topologie algébrique
Françon	T	Physique (S.P.C.N.)
Glangeaud	T	Géographie physique et Géologie dynamique
Godement	T	Mathématiques (M.P.C.)
Pisot	T	Technique Mathém. de la Physique
Roch	T	Géologie
Schatzman	T	Astrophysique
Termier	T	Paléont. stratigraphique
Zamansky	T	Mathématiques générales
Lennuier	T	Physique (M.G.P.)
Rizet	T	Génétique
Routhier	T	Géologie appliquée
Mme Tonnelat.	T	Physique théorique
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.)
Souchay	T	Chimie générale
Aigrain	T	Electrotechnique générale
Brusset	T	Chimie systématique
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme Chaix	T	Chimie biologique
Mme Hurel-Py.		Biologie végét. (P.C.B.)
Piaux	T	Chimie (M.P.C.)
Brun	T	Mécanique théorique des fluides
Lederer	T	Chimie biologique
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.)
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.)
Cotte	T	Physique électricité
J.-E. Dubois	T	Chimie organique
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.)
A. Michel	T	Chimie minérale (Orsay)
Olmer	T	Energétique générale
Rouault	T	Electricité (Orsay)
Gauthier	T	Mécanique appliquée
Barchewitz	T	Chimie physique
Brossel	T	Physique atomique
Buser	T	Physiologie comparée
Camus	T	Physiol. végét. (B.M.P.V.)
Castaing	T	Physique II Thermod. (Orsay)
Curien	T	Minéralogie et Cristallographie
Moyse	T	Physiol. végét. (Orsay)
Noirot	T	Evolution des Etres org.
Pannetier	T	Chimie générale
Possompes	T	Zoologie
Pullmann	T	Chimie quantique
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité
Tonnelat	T	Biologie physico-chimique
Ville	T	Econométrie
Willemart	T	Chimie (P.C.B.)
Dode	T	Chimie (Orsay)
Freymann	T	Recherches physiques
Guinochet	T	Biol. végétale (S.P.C.N., Orsay)
Rollet	T	Chimie minérale
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.)
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
Arnoult	T	Electronique (Orsay)
Chapelle	T	Physique (Orsay)
Delange	T	Mathématiques I (Orsay)
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay)
Germain	T	Mécanique théorique des fluides
G. Lucas	T	Géologie
Allard	T	Chimie physique
Berthelot	T	Physique des particules fondamentales
Bricard	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie
Friedel	T	Phys. des Solides (Orsay)
M. Julia	T	Etudes des Moléculaires naturelles complexes
Lender	T	Biologie anim. (S.P.C.N., Orsay)
Magat	T	Physico-chimie des radio-éléments
Mlle Quintin	T	Electrochimie
Monod	T	Chimie du métabolisme
Benoit	T	Physiol. anim. (Orsay)
De Possel	T	Analyse numérique
Charlot	T	Chimie analytique
Lemée	T	Physiol. vég. (B.M.P.V., Orsay)
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
M. Chatelet	T	Chimie (P.C.B.)
Jean	T	Physique nucl. (Orsay)
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.)
Bergerard	T	Zoologie (Orsay)
Bertein	T	Electronique (Orsay)
Bouissieres		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique physique
Ellenberger	T	Géologie des grandes régions du globe
Franc	T	Biologie animale (P.C.B.)
Schnell		Botanique trop. (Orsay)
Stolkowski	T	Physiologie végétale
Acher		Chimie biol. (Orsay)
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.)
Beaumont		Biologie anim. (S.P.C.N.)
Blamont	T	Géophysique Ionosphère
Bourreau		Botanique
D. Curie		Physique (M.G.P.)
Durand-Delga		Géologie
Freon	T	Chimie organ. (Orsay)
Heller	T	Physiologie végétale
Tortrat	T	Calcul des probabilités
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.)
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.)

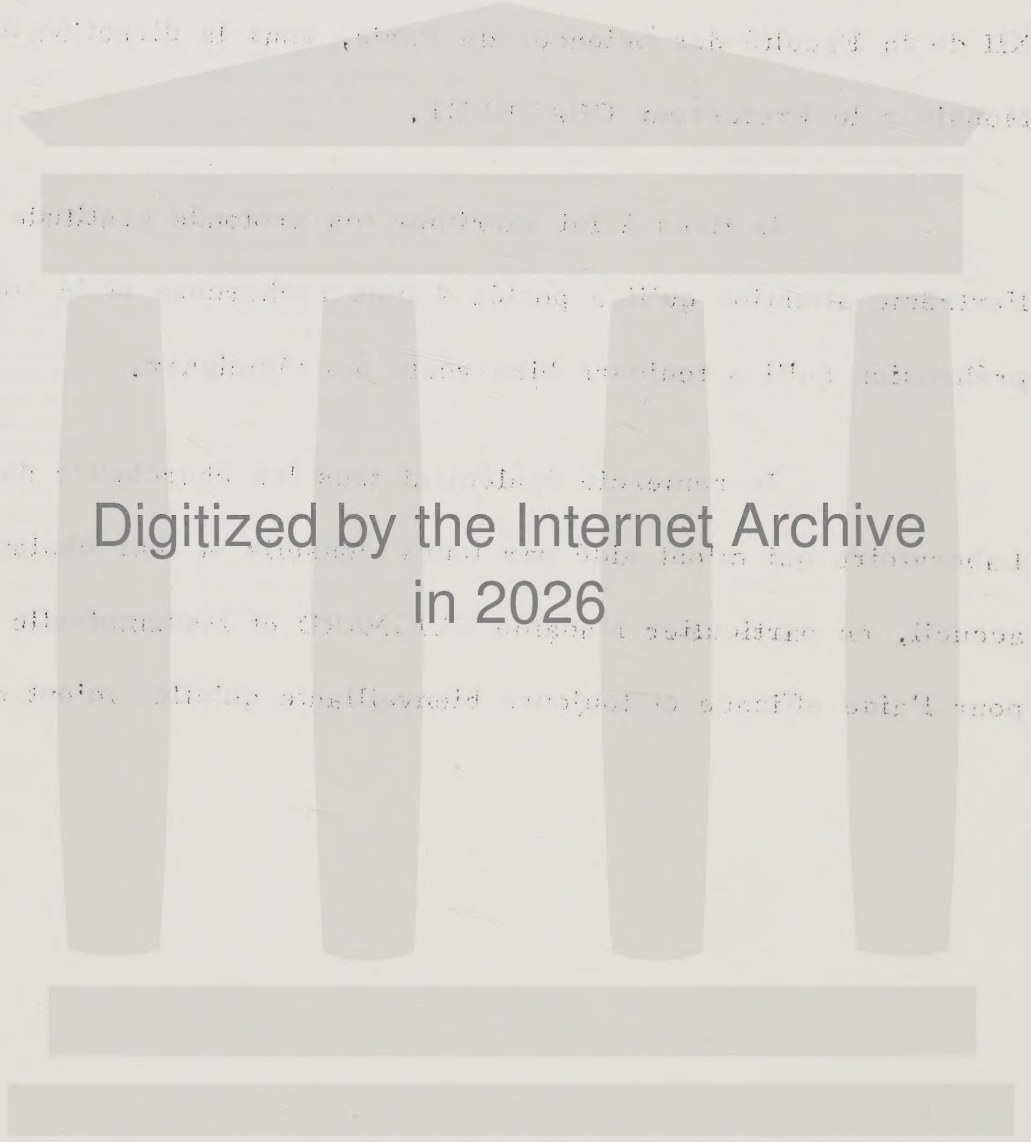
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire
Mlle Fourcroy		Biologie végét. (S.P.C.N.)
Mme Choquet-Bruhat	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste
Mlle Veil		Physiologie générale
Lwoff	T	Microbiologie
Siestrunck ...	T	Mécanique physique et expérimentale
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires
Brochard	T	Physique (P.C.B., Orsay)
Cabannes	T	Mécanique générale
Lesieur	T	Mathématiques I (Orsay)
Mazet	T	Mécanique génér. (Orsay)
Caire		Géographie physique et Géologie dynamique
Comolet	T	Mécanique des fluides
Corabœuf		Physiologie anim. (Orsay)
Delloue		Physique de l'exosphère
Gorenflot ...		Botanique II (Orsay)
Houillon		Biologie animale (P.C.B.)
J. Jullien		Chimie (S.P.C.N., Orsay)
Malgrange ...	T	Tech. math. de la Physique (Orsay)
Olivier		Anthropologie
Nozeran	T	Botanique II (Orsay)
Blanc-Lapierre	T	Physique E.N.S. (Orsay)
Chevaugeon ..	T	Botanique (Orsay)
Kahane	T	Mathématiques (Orsay)
Samuel	T	Math. E.N.S. féminine
Kourganoff ..	T	Astronomie (Orsay)
Thiry	T	Mécanique céleste
Abeles		Physique (S.P.C.N.)
Amat		Physique (P.C.B.)
Auboin		Géologie
Mme Benoit-Gueutal		Physique nucléaire et radioactivité
Bougis		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer)
Bruhat	T	Mathématiques (M.P.C.)
Brunn	T	Géologie histor. (Orsay)
Chabbal		Physique (M.G.P., Orsay)
Deheuvels	T	Mathémat. propé. (Orsay)
D'Espagnat ...		Physique théor. (Orsay)
Furon		Géologie (S.P.C.N.)
Mme Gans	T	Génétique
Geneves		Biologie végétale (P.C.B.)
Guilbert		Physiq. (C.U.S., Orléans)
Hupe		Pétrographie
Hollande	T	Biologie générale
Lions	T	Analyse numérique
Maitte		Chimie (P.C.B.)
Meyer		Physique propédeutique
Nicolas		Géologie appliquée
Panigel		Biologie générale
Ravier		Pétrographie
Roseau	T	Mécanique théorique des fluides
Roubine		Electronique
Silber	T	Chimie (P.C.B.)
Uebersfeld ...	T	Electronique
Yvon	T	Théories physiques

Secrétaire général . . . R. Poullain

Ce travail a été préparé au Laboratoire de Chimie XII de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur CHATELET.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'extrême attention qu'il a portée à mes recherches et la compréhension qu'il a toujours bien voulu me témoigner.

Je remercie également tous les chercheurs du Laboratoire qui m'ont aidé par leurs conseils et leur chaleureux accueil, en particulier Madame GUIGNARD et Mademoiselle PERRIER pour l'aide efficace et toujours bienveillante qu'elles m'ont offerte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534912_0009

INTRODUCTION

Les solutions aqueuses de silicates alcalins et en particulier de silicates de potassium constituent un milieu excessivement complexe. On possède assez peu de renseignements certains sur la nature réelle des édifices moléculaires ou ioniques existant dans ces solutions qui par ailleurs possèdent des propriétés qui paraissent évoluer avec le temps. Il est bien connu que dans certaines applications des solutions possédant la même constitution apparente, c'est-à-dire même nombre de grammes de $Si\ O_2$ au litre et même rapport moléculaire $\frac{Si\ O_2}{K_2O}$ peuvent se conduire de façons tout à fait différentes et sembler échapper à toute règle logique.

Ainsi, à 20° celsius, le mélange de solution diluée de silicate et d'une solution acide de nitrate de baryum, produit une floculation dont l'apparition se produit pour des conditions apparemment identiques entre quelques secondes et plusieurs minutes.

Des phénomènes de cette sorte amènent à penser que des solutions stoechiométriquement identiques peuvent être essentiellement différentes au point de vue du degré de polymérisation des édifices plus ou moins ioniques existants. L'étude de tels milieux ne peut s'aborder que par des vues physico-chimiques qui peuvent se diviser, semble-t-il, en quatre groupes.

Etude en fonction des concentrations et de rapport $\frac{Si\ O_2}{K_2O}$ de l'évolution.

1) du pH des solutions

2) de la viscosité des solutions

3) de l'abaissement cryoscopique

4) de la diffusion de la lumière.

Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étudier de telles solutions du point de vue diffusion de la lumière afin, sinon de mesurer effectivement les masses moléculaires moyennes des édifices existants, tout au moins d'avoir des indications sur le sens de leur évolution en fonction des données stoechiométriques des solutions et de l'histoire des traitements qu'elles ont pu subir.

Etant données les théories actuelles concernant la diffusion de la lumière d'une part, les silicates d'autre part, il nous a fallu déterminer les meilleures conditions de préparation des silicates et d'utilisation de l'appareillage mis à notre disposition.

Nous avons pu alors montrer quelle était l'influence du rapport $\frac{Si\ O_2}{K_2O}$ mol. sur les valeurs des masses moléculaires mesurées, compte tenu des variations de température et du temps de préparation. Nous avons essayé d'en déduire le facteur d'anisotropie et la longueur des molécules de silicates.

Nous étudierons donc successivement :

I. Etat actuel des théories sur les solutions de silicates.

II. Eléments de théories sur la diffusion de la lumière.

III. Préparation des solutions de silicates.

IV. Précautions supplémentaires à prendre pour faire les mesures.

V. Choix du solvant.

VI. Mesures de diffusion de la lumière.

VII. Calcul des masses moléculaires

VIII. Facteur de dépolarisation.

IX. Rayon de giration.

CHAPITRE I

ETAT ACTUEL DES THEORIES SUR LES SOLUTIONS DE SILICATES

Solution aqueuse de SiO_2

La silice est légèrement soluble dans l'eau ; la silice dissoute dans l'eau réagit avec l'ion hydroxyle pour former des ions silicates. La conversion totale de la silice en silicate peut être traduite comme suit :

$$Si\,O_2 \text{ solide} + 2\,H_2O \longrightarrow Si\,(OH)_4$$

$$Si\,(OH)_4 + H_2O + OH^- \longrightarrow (H_2O)\,Si\,(OH^-)_5$$

$$(H_2O)\,Si\,(OH^-)_5 + OH^- \longrightarrow Si\,(OH)_6^{-2} + H_2O$$

On notera que dans ces formules, le silicium des ions silicates est considéré comme ayant le nombre de coordinence 6.

Les formules peuvent être aussi bien écrites de façon plus conventionnelle dans laquelle le silicium est représenté avec une coordinence 4

$$(Si\,O_2) \text{ solide} + 2\,H_2O \longrightarrow Si\,(OH)_4$$

$$Si\,(OH)_4 + OH^- \longrightarrow (H\,Si\,O_3)^- + 2\,H_2O$$

$$(H\,Si\,O_3)^- + OH^- \longrightarrow (Si\,O_3)^{-2} + H_2O$$

Toutefois, comme WEYL [23] l'a signalé, il y a avantage à considérer que l'atome Si a un nombre de coordinence égal à

6 dans les solutions alcalines, dans la mesure où cette façon de considérer les choses permet de rendre compte du mécanisme probable de la polymérisation de la silice, bien que, dans les formes solides de la silice et dans la plupart des silicates, chaque ion Si^{4+} soit environné de 4 ions oxygène et que le nombre de coordinence apparente soit 4.

La silice se dissout dans les bases quand le pH est établi de 10,5 à 11,0. Cette réaction se fait probablement par dépolymérisation de la silice par hydratation et dissolution en $Si(OH)_4$, suivie de l'addition d'ion OH pour former l'ion silicate. D'autre part, quand la solution de silicate soluble, qui est toujours fortement alcaline, est neutralisée par les acides à un pH inférieur à 10,7, les ions silicates sont décomposés en acide silicique qui se polymérise ensuite en silice.

La réversibilité de la polymérisation - dépolymérisation a été revue en détail par FRICCKE et HÜTTIG [5]. Les résultats présentés par HAHN et KLOCKMANN [10], TREADWELL et WIELAND [22] et d'autres indiquent que l'acide silicique peut avoir deux constantes d'acidité $10^{-9,7}$ et 10^{-12}. D'autres études basées sur les mesures du degré de diffusion par JANDER et HEUXESHOVEN [14] montrent qu'au-dessus de pH 13,6 l'ion métasilicate correspondant au monomère est stable, entre pH 13,6 et 10,9 l'ion disilicate est le principal anion dans la solution.

FRICKE et HÜTTIG [5] ont montré qu'il y a différents procédés pour schématiser la polymérisation de l'ion silicate.

L'une d'elles est simple si l'on se rapporte à l'hydratation

$$Si\,O_3^{-2} + H^+ \longrightarrow H\,Si\,O_3^-$$

$$2\,H\,Si\,O_3^- \longrightarrow Si_2\,O_5^{-2} + H_2O$$

Une autre est basée sur le respect du nombre de coordinence : Si = 4 :

$$\left[HO\,Si(=O)\,OH\right]^{-2} + H^+ \longrightarrow (HO)_3\,Si\,O^-$$

$$2\,(HO)_3\,Si\,O^- \longrightarrow \left[(HO)_2\,Si(=O) - O - Si(=O)\,(OH)_2\right]^{-2} + H_2O$$

Ou, si l'on considère que le nombre de coordinence est 6, on peut écrire :

$$\left[Si\,(OH)_6\right]^{-2} + H_2O \longrightarrow \left[(H_2O)\,Si\,(OH)_5\right]^{-1} + OH^-$$

$$2\left[(H_2O)\,Si\,(OH)_5\right]^{-1} \longrightarrow \left[(HO)_4\,Si\begin{array}{c}H\\O\\\diagup\quad\diagdown\\O\\H\end{array}Si\,(OH)_4\right]^{-2} + 2\,H_2O$$

WEYL [23] préfère cette dernière formulation et représente le gel de silice comme polymère de $Si\,(OH)_4$ dans lequel chaque unité est coordinée avec la suivante dans un polymère binaire - une

représentatinn possible est :

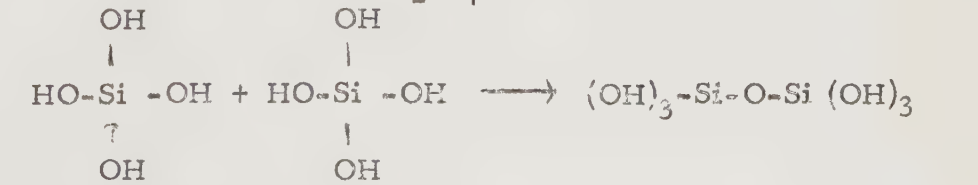
$$2\left[(H_2O)\,Si\,(OH)_5\right]^{-1} \longrightarrow \left[H_2O\,(OH)_4\,Si\,O\,Si\,(OH)_4\,H_2O\right]^{-2} + H_2O$$

Silicates alcalins

Dans l'orthosilicate $Me_4\,Si\,O_4$ (Me symbolise le métal alcalin qui existe dans le silicate) il est évident qu'il n'y a pas Si-O-Si on peut considérer le cristal formé par des groupes $Si\,O_4$ tétraédriques avec l'atome de Si au centre et les atomes d'O aux sommets, ces groupes étant séparés les uns des autres par les ions Me^+.

Lorsqu'un orthosilicate insoluble dans l'eau tel que l'olivine $Mg\,2\,Si\,O_4$ est dissous à basses températures dans l'acide dilué, les ions magnésium sont déplacés par l'acide, libérant alors les groupes $Si\,O_4$ sous forme d'acide monosilicique $Si\,(OH)_4$. L'état de structure de l'acide monosilicique n'est constant à pH = 3,20 que pour quelque temps.

Les tétraèdres ($Si\,O_4$) s'associent à un ou plusieurs voisins par un oxygène commun. D'après le livre classique de HOLLEMAN-WIBERG [12], l'association de deux tétraèdres par un oxygène commun donne le groupe $(Si_2\,O_7)^{6-}$



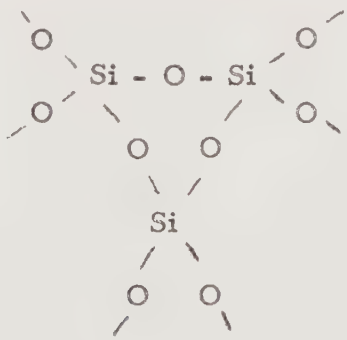
orthosilicate $Si\ O_4^{----}$ orthosilicate $Si_2\ O_7^{------}$

et ainsi de suite la condensation avec libération d'eau donne des polymères

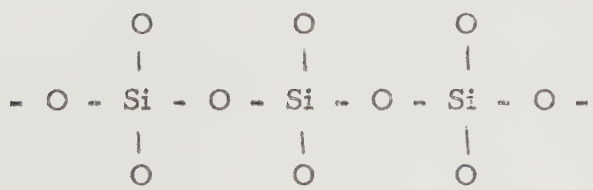
$$H_{2\ n+2}\ Si_n\ O_{3n+1}$$

Les métasilicates $Me_2\ Si\ O_3$ doivent contenir des cycles (n = 3, 4 ou 6) ou des chaînes à liaisons siloxanes (Si-O-Si).

Chaque atome de Si étant entouré de 4 atomes d'oxygène, chaque atome de Si doit être relié à deux autres atomes de Si par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène



ou

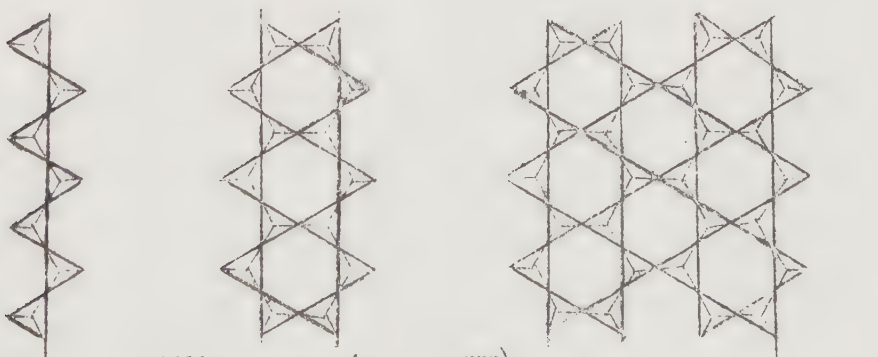


comme :

n = 3 n = 6 n = ∞

La concentration de l'acide silicique n'est pas terminée avec la formation de cycles et des chaînes. L'association de tétraèdres en une chaîne simple Si-O-Si ... donne le groupe $(Si\ O_3)^{2-}$ tandis que l'association en une double chaîne donne le groupe $(Si_4\ O_{11})^{6-}$. Ces silicates se présentent sous forme fibreuse.

Les tétraèdres $(Si\ O_4)$ s'associent par trois de leurs oxygène avec trois groupes voisins pour former un assemblage bidimensionnel. Ce type de silicate est caractérisé par le groupe $(Si_2\ O_5)^{2-}$



Silicates $\infty\ (Si\ O_3^{n})$ Silicates $\infty\ [Si_2\ O_5^{n}]$

Tous les composés de ce groupe sont lamellaires et la continuation de la polymérisation forme $(Si\ O_2)_n$.

La silice en solution alcaline donne les ions mal définis jusqu'à présent. Les silicates en solution sont déterminés par le rapport $Si\ O_2/Me_2\ O$ exprimé en molécules, ces deux quantités étant facilement obtenues par analyse.

De nombreuses études ont été effectuées pour essayer de déterminer les propriétés des solutions aqueuses de silicates alcalins. Différentes méthodes ont été employées : conductibilité, pH, degré d'hydrolyse, cryométrie, diffusion de la lumière.

En solution le méta- et le disilicate correspondant aux rapports 1/1 et 2/1, on aurait des ions simples selon JANDER et JAHR [13]. D'après les mesures de pH, ils établissent l'existence de l'ion monosilicique à pH supérieur à 13,5, l'ion disilicique entre 13,5 et 10,7 et des polysilicates au-dessous de 10,7.

L'équilibre qui se produit dans les diverses étapes de nautralisation a été revu en détail par ROLLER et ERVIN [19] qui ont étudié les silicates de calcium en milieu dilué, à des rapports inférieurs à 0,5/1. Ils trouvent des ions simples seulement.

Plus récemment, NAUMAN et DEBYE [17], par diffusion de la lumière, obtiennent des mesures de la masse moléculaire de divers silicates de sodium à faibles concentrations $< 0,1$ g/cc.

$SiO_2 : Na_2O$	M	
0,48 : 1	60	
1,01 : 1	70	moyenne entre plusieurs
2,03 : 1	150	mesures à 10-20 % près
3,32 : 1	325	
3,9 : 1	400	

Ils trouvent une différence de structure. Ainsi, pour le rapport 2 : 1 le poids moléculaire correspond au disilicate et indique que la silicate présent dans la solution l'était sous forme de dimère.

Ces résultats semblent assez peu plausibles étant donné que la masse moléculaire de SiO_2 est déjà 60 g. D'autre part, les auteurs n'indiquent pas les valeurs du pH, ni les concentrations exactes des solutions.

Tous les résultats obtenus par les auteurs précédemment cités concernent les solutions de silicate de sodium. Aucune étude complète n'a été faite sur les silicates de potassium, c'est pourquoi dans notre travail nous avons choisi le potassium ; d'autre part, depuis 1954, il ne semble pas que des auteurs aient repris l'étude des solutions aqueuses de silicates pour déterminer la nature des ions.

Nous espérons que notre travail apporte une contribution, si modeste soit-elle à la connaissance du problème des structures des ions silicates en solution de potasse.

CHAPITRE II

ELEMENTS DE THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

Lorsqu'on éclaire un milieu contenant des particules en suspension, ces particules réémettent une partie de l'intensité lumineuse qu'elles reçoivent : elles diffusent de la lumière.

Cas des molécules isotropes, de dimensions plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente

Soit une particule isotrope O de polarisabilité α . Le champ électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente transforme la particule en dipôle électrique de moment $\vec{p}$

$$\vec{E} = \vec{E_o} \cos \omega t$$

$$\omega = \frac{2 \pi c}{\lambda}$$

$$P = \alpha \vec{E}$$

c = vitesse de la lumière dans le vide

λ = longueur d'onde.

Ce moment est sinusoïdal comme la vibration incidente et de même direction si la particule est isotrope.

Le dipôle envoie des ondes secondaires, sans changement de fréquence dans toutes les directions.

On observe l'onde secondaire au point P, à la distance r dans la direction θ .

Le champ électrique secondaire est :

$$\overrightarrow{E_{sec}} = - \frac{1}{r\, s\, c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \sin \Phi$$

r = distance du centre diffuseur au point d'observation

Φ = angle du champ $\overrightarrow{E_{sec}}$ avec $\overrightarrow{E}$

$$P = E_o \cos \frac{2\pi}{\lambda} c\, t$$

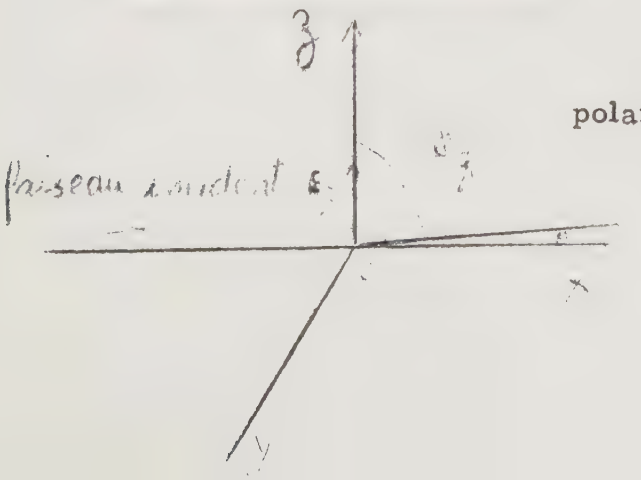
$$E_{sec} = \frac{4\pi^2}{r\, s\, \lambda^2} \propto E \sin \Phi$$

Pour $\sin \Phi = 0$ $E_{sec} = 0$, c'est à dire que P est dans la direction du moment induit.

Pour $\sin \Phi = 1$ $E_{sec} =$. est maximum : P est dans la direction normale du moment induit.

Distinguons deux cas :

1) Lumière incidente polarisée :



Considérons une onde plane polarisée suivant Oz

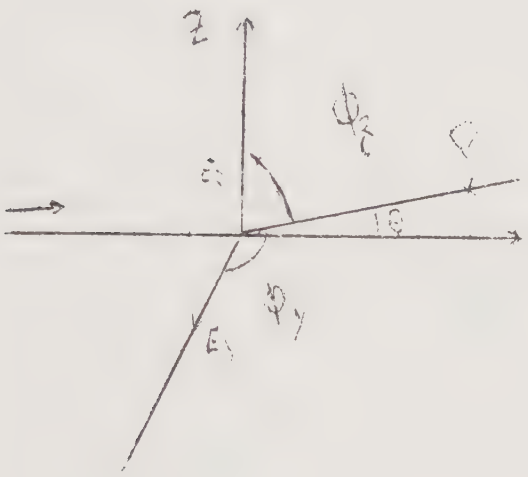
$$E_z = E_o \cos \frac{2\pi}{\lambda} c\, t$$

$$E_{sec} = \frac{4\pi^2}{r\, s\, \lambda^2} \propto E_z \sin \Phi_z$$

L'intensité lumineuse i étant proportionnelle au carré de l'amplitude, on a :

$$i = \frac{16\ \pi^4}{r^2\ s\ \lambda^4}\ \alpha^2\ E_o^2\ \sin^2 \Phi_z$$

2) Lumière incidente naturelle



L'onde incidente comprend deux vibrations polarisées suivant Oy et Oz. Les intensités des ondes diffusées correspondantes sont :

$$i_z = \frac{16\ \pi^4}{r\ s\ \lambda^4}\ \alpha^2\ E_z^2\ \sin^2 \Phi_z$$

$$i_y = \frac{16\ \pi^4}{r^2\ s\ \lambda^4}\ \alpha^2\ E_y^2\ \sin^2 \Phi_y$$

Or, comme on est en lumière naturelle :

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{E_o^2}{2}$$

et comme $\sin^2 \Phi_y + \sin^2 \Phi_z = 1 + \cos^2 \theta$

L'intensité totale diffusée en P sera donc :

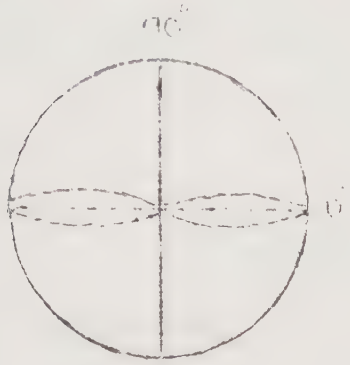
(1) $$i_\theta = \frac{8\ \pi^4}{r^2\ s\ \lambda^4}\ \alpha^2\ E_o^2\ (1 + \cos^2 \theta)$$

θ : angle du rayon diffusé avec le rayon incident.

Le facteur de dépolarisation sera : $\rho = \frac{i_y}{i_z}$.

Quand $\theta = 0°$ ou $180°$ $\quad i_\theta$ est minimum et non polarisée

Quand $\theta = 90°$ $\quad i_\theta$ est minimum et polarisée.



Variation de l'intensité des deux composantes horizontale et verticale en fonction de θ. L'une est indépendante de θ (cercle), l'autre varie comme $\cos^2 \theta$ (courbe en pointillés).

On définit le rapport de Rayleigh par la quantité :

$$R_\theta \quad \frac{i_\theta \, r^2 \, S}{E_o^2} \quad \frac{8 \, \pi^4}{\lambda^4} \quad \alpha^2 \, (1 + \cos^2 \theta)$$

si on a ν molécules par unité de volume, l'intensité est ν fois plus grande

$$R_\theta = \frac{8 \, \pi^4}{\lambda^4} \quad \alpha^2 \, \nu \, (1 + \cos^2 \theta)$$

Définition de la turbidité

Un milieu transparent absorbe toujours une partie de la lumière qui le traverse, par conséquent l'intensité de la lumière transmise est inférieure à l'intensité incidente.

On pose :

$$i = I_o \; e^{- \tau l} \qquad I_o = E_o^2$$

τ = turbidité du milieu

l = longueur traversée par la lumière.

La turbidité τ peut être obtenue en intégrant l'intensité de radiation diffusée dans toutes les directions par les ν particules et par unité de volume, on trouve :

(2) $$\tau = \frac{16\,\pi}{3} R_{90°}$$

En exprimant R_θ en fonction des grandeurs mesurables par l'expérience

ε : étant la constante diélectrique du gaz

n : étant l'indice de réfraction

on a la relation entre la polarisabilité α et ε :

$$\varepsilon - 1 = 4\,\pi\,\nu\,\alpha$$

comme $\varepsilon = n^2$

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{4\,\pi\,\nu}$$

D'autre part, $\nu = \frac{N\,C}{M}$

En portant ces valeurs dans l'expression de R_θ, on trouve :

(3) $$R_\theta = \frac{\pi^2}{2\,\lambda^4} (n^2 - 1)^2 \frac{M}{N\,C} (1 + \cos^2\theta)$$

N : nombre d'Avogadro

M : masse moléculaire de la particule

C : concentration

ν : $\frac{N\,C}{M}$

Dans le cas d'une solution, les molécules ne sont plus indépendantes, car il existe des fluctuations de densité et de concentration. Ceci produit un changement dans la lumière diffusée.

La relation (1) devient :

$$(4) \qquad R_\theta = \frac{2\,\pi^2}{\lambda^4}\, n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \frac{K\,T\,C}{\frac{\partial \pi}{\partial C}} \,(1 + \cos^2\theta)$$

n_o : indice de réfraction du solvant

n : indice de réfraction de la solution

K : constante de Boltzmann = $\frac{R}{N}$

T : température absolue

π : pression osmotique

La pression osmotique est égale à :

$$\pi = R\,T\left(\frac{C}{M} + B\,C^2 + D\,C^3 + \ldots\right)$$

B et D sont les deuxième et troisième coefficients du viriel.

En portant dans (4), et posant :

$$H' = \frac{2\,\pi^2}{\lambda^4}\, n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 = \frac{1}{N} = \text{constante}$$

on obtient :

$$(5) \qquad \frac{H'\,C}{R_\theta}\,(1 + \cos^2\theta) = \frac{1}{M} + 2\,B\,C$$

pour $\theta = 90°$ $\qquad \frac{H'\,C}{R_{90°}} = \frac{1}{M} + 2\,B\,C$

En remplaçant $R_{90°}$ par sa valeur dans l'équation (2), on obtient une relation analogue pour la turbidité :

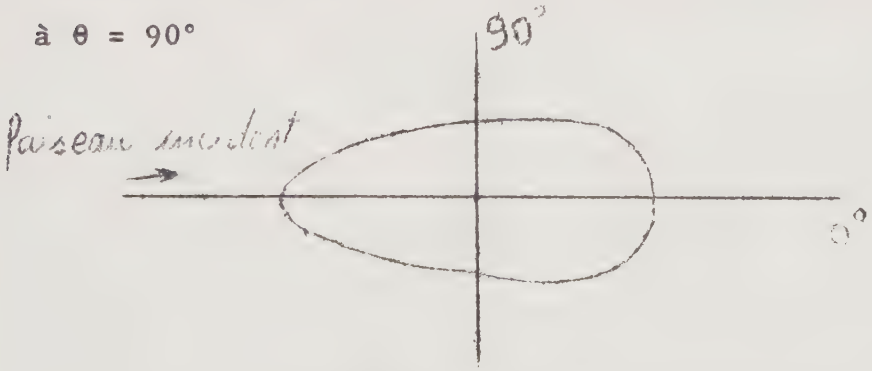
$$\frac{H\,C}{\tau} = \frac{1}{M} + 2\,B\,C$$

avec $H = \frac{32\,\pi^3}{3\,\lambda^4}\; n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 \frac{1}{N}$ = Constante

La relation (5) montre que si on se fixe θ et que C varie, on a l'équation d'une droite de pente 2 B. En particulier pour $\theta = 0$, on obtient la droite de pente 2 B et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{M}$ Donc, en extrapolant à concentration et angle nuls, on obtient $\frac{1}{M}$.

Cas des molécules de dimensions comparables à la longueur d'onde de la lumière incidente

Chaque point de la molécule est un dipôle qui diffuse la lumière ; il en résulte un phénomène d'interférences supplémentaire. La diffusion de la lumière n'est plus symétrique par rapport à $\theta = 90°$



On définit un facteur P (θ) qui dépend de la forme de la molécule tel que :

$$R_\theta = R_{\theta\,p}\; P\,(\theta)$$

$$R_{\theta_p} = R_\theta$$

pour les petites molécules

A concentration nulle, (5) devient :

(6) $$R_\theta = H' C M P(\theta) (1 + \cos^2 \theta)$$

Exemples des valeurs de P (θ) pour différents modèles moléculaires

- Sphère de rayon R :

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{U^3} (\sin U - U \cos U) \right]^2$$

$$U = \frac{4\pi}{\lambda} . \sin \theta/2 \, R$$

- Bâtonner de longueur L et d'épaisseur négligeable :

$$P(\theta) = \left[\frac{1}{X} \int_0^{2x} \frac{\sin U}{U} dU \right] - \frac{\sin^2 X}{2}$$

$$X = \frac{2\pi L}{\lambda} \sin \theta/2$$

- Pelote de Gauss :

$$P(\theta) = \frac{2}{t^2} (-1 + t + e^{-t})$$

$$t = \frac{8\pi^2}{3} \frac{t^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta/2$$

$$U = \frac{t}{N} = \frac{h^2 h^2}{6}$$

L = racine carrée de l'écart quadratique moyen entre les bouts de chaîne. On peut considérer que la chaîne est formée de N chaînons

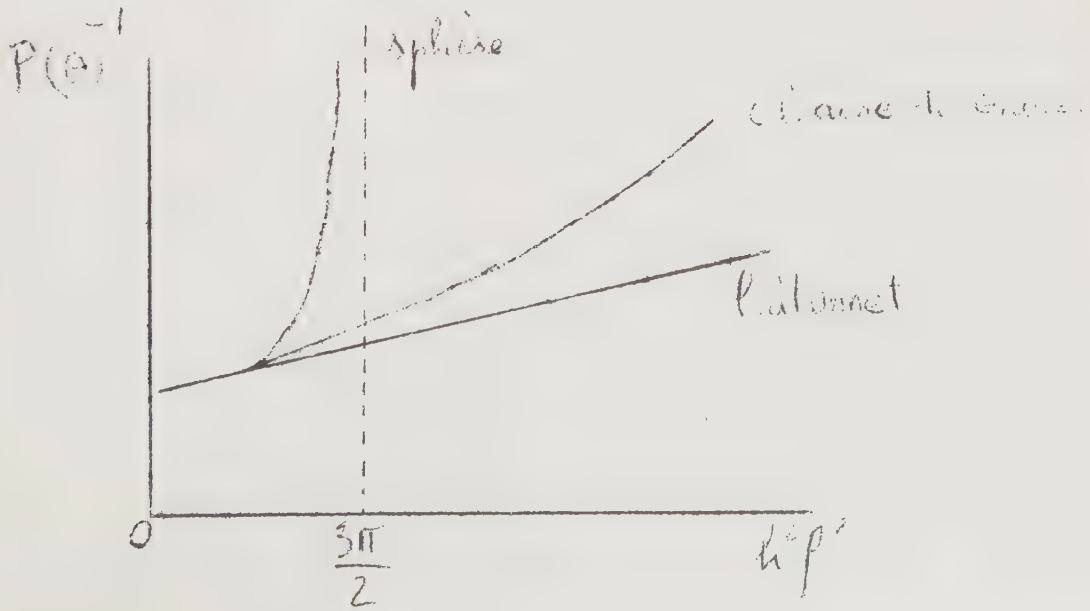
de longueur b. On a, si la chaîne est longue :

$$L = b \sqrt{N}$$

Dans les trois cas précédents, nous voyons que $P(\theta) \longrightarrow 1$ quand $\theta \longrightarrow 0$. En effet, dans ce cas, les ondelettes sont en phase, il n'y a plus de destruction d'énergie par interférence et la grande particule se conduit comme une petite particule isotrope. Les rayons de giration pour ces différents modèles sont :

- Sphère : $\rho^2 = \frac{2}{5} R^2$
- Bâtonnet : $\rho^2 = \frac{L^2}{12}$
- Pelote de Gauss : $\rho^2 = \frac{L^2}{6}$

On représente généralement la courbe de variation de $\left(\frac{1}{P(\theta)}\right)$ en fonction de $h^2 \rho^2$



Tout ce qui précède est vrai pour des molécules isotropes géométriquement et optiquement. Dans le cas de molécules non isotropes, un rayon incident polarisé est dépolarisé, l'intensité est multipliée par le facteur de Cabannes.

Diffusion de lumière par des particules anisotropes petites devant la longueur d'onde de la lumière incidente

Si les particules sont optiquement anisotropes (anisotropie de structure et de forme), elles possèdent trois axes de polarisation, rectangulaires entre eux et selon lesquels les polarisations principales sont α , β , γ . Le moment induit n'est plus parallèle à la vibration incidente. La lumière diffusée à 90° n'est plus complètement polarisée verticalement car il existe une composante horizontale. Un facteur de dépolarisation $\rho \neq 0$ apparaît.

En lumière incidente naturelle :

$$\rho = \frac{\text{composante horizontale}}{\text{composante verticale}}$$

Le calcul donne :

$$(R_{90°})_{\text{anisotrope}} = (R_{90°})_{\text{isotrope}} = \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}$$

(7) $$C = \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}$$ est appelé facteur de CABANNES.

L'intensité diffusée par des molécules anisotropes est plus grande que celle diffusée par des molécules isotropes de même

(7)

grandeur. Pour les angles différents de 90°, la correction est plus compliquée.

Diffusion de la lumière par des grandes particules anisotropes

Le problème est complexe ; il a été résolu par le bâtonnet et la pelote de Gauss.

On trouve pour la composante verticale la somme de deux termes : le premier provient des interférences entre ondelettes et équivalent à celui que l'on trouve pour une pelote de chaînons isotropes de même distribution.

Le deuxième est le terme d'anisotropie. Si le nombre de chaînons est très grand, le terme est négligeable. La composante horizontale tend vers zéro quand le nombre de chaînons augmente. Donc la chaîne de Gauss se comporte comme une particule isotrope.

Conséquences des formules générales

Quand on ne connaît pas la forme des macromolécules, on fait l'étude de la distribution angulaire de la lumière diffusée par la méthode de ZIMM.

Cette méthode est basée sur le fait que $P(\theta) = 1$ pour $\theta = 0$. Comme R_o ne peut pas être mesurée, on l'extrapole à partir des mesures faites aux différents angles. On mesure l'intensité diffusée à différents angles pour chaque concentration et on porte les résultats sur un graphique en forme de grille : le Zimmplot.

Si dans R_θ on a tenu compte du terme $(1 + \cos^2 \theta)$, on porte $\frac{H' C}{R_\theta}$ en fonction de $\sin^2 \theta/2 + K'C$.

K' est une constante arbitraire choisie pour ajuster la concentration au même ordre de grandeur que $\sin^2 \theta/2$.

On peut ainsi faire les deux extrapolations à angle et à concentration nuls.

Les deux courbes obtenues doivent se rencontrer sur l'axe des ordonnées. Ce point a pour ordonnée à l'origine :

$$\frac{1}{M} = \left(\frac{H' C}{R_\theta}\right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$$

On détermine ainsi la masse moléculaire.

La droite obtenue pour θ nul donne le second coefficient du viriel B. La courbe extrapolée à concentration nulle peut être assimilée à sa tangente aux petits angles. Elle a pour équation :

$$\left(\frac{H' C}{R_\theta}\right)_{C = 0} = \left(\frac{H' C}{R_\theta}\right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}} + \text{pente} \cdot \sin^2 \theta/2$$

En divisant les deux membres par $\left(\frac{H' C}{R_\theta}\right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$ on obtient :

$$\frac{1}{P(\theta)} = \frac{R_o}{R_\theta} = 1 + \frac{\text{pente}}{\left(\frac{H' C}{R_\theta}\right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}} \sin^2 \theta/2$$

$$\frac{1}{P(\theta)} \longrightarrow 1 + \frac{h^2 \rho^2}{3}$$

$$h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2$$

En identifiant membre à membre on a :

$$\frac{\text{pente}}{OB} = \frac{1}{3} \cdot \frac{h^2 \rho^2}{\sin^2 \theta/2}$$

et remplaçant h par sa valeur on obtient :

$$\rho^2 = \frac{3 \lambda^2}{16 \pi^2} \cdot \frac{\text{pente}}{OB}$$

Cette méthode est difficile car l'extrapolation dépend des valeurs d'intensité aux petits angles, c'est-à-dire là où la présence de poussières cause la perturbation la plus grande.

Pour des valeurs de $U < 1$, la courbe représentative de $\frac{1}{P(\theta)}$ est linéaire en $\sin^2 \theta/2$.

Pour des valeurs de $U > 1$, le Zimmplot se courbe vers les valeurs croissantes de $(\frac{H' C}{R_\theta})$ et la détermination de la tangente à la courbe de concentration nulle aux petits angles est difficile.

Dans ce qui précède, nous avons supposé qu'il s'agissait d'un polymère homogène en masse moléculaire.

Pour un système polydispersé, la masse moléculaire obtenue est la masse moyenne en poids

$$(R_\theta) = H' \sum C_i M_i P_i (\theta)$$

On a tenu compte du facteur $(1 + \cos^2 \theta)$ dans R_θ .

Quand $\theta \longrightarrow 0$ $u \longrightarrow 0$ et $P_i(\theta) \longrightarrow 1$

$$(R_\theta) = H' C M = H' \sum C_i M_i$$

$$\overline{M} = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \overline{M}_P$$

D'autre part, on peut écrire :

$$C \overline{M}_p P \cdot \overline{P(\theta)} = \sum C_i M_i P_i(\theta)$$

d'où :

$$\overline{P(\theta)} = \frac{1}{M_p} \cdot \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} P_i(\theta)$$

Au voisinage de $(\theta) = 0$, et tenant compte de la valeur de M_p et de celle de :

$$P_i(\theta) = 1 - \frac{h^2 \rho_i^2}{3}$$

$$P_i = \frac{1}{6} b^2 N = \frac{1}{6} b^2 \frac{M}{m}$$

m : masse d'un chaînon ; b : longueur d'un chaînon ; N degré de polymérisation.

On obtient :

$$P(\theta) = 1 - \frac{h^2}{3} \frac{b^2}{6m} \overline{M_2}$$

en remplaçant h par $\frac{4\pi}{\lambda}$ sin $\theta/2$ l'expression de l'intensité diffusée devient :

$$\left(\frac{H' C}{R_\theta}\right)_{C=0} = \frac{1}{\overline{M_p}} \left[1 + \left(\frac{4\pi^2}{\lambda}\right) \frac{b^2}{18} \frac{\overline{M_2}}{m} \sin^2 \theta/2\right]$$

C'est l'équation de la tangente à l'origine à la courbe de concentration nulle. Son ordonnée à l'origine fournit la masse moléculaire moyenne en poids, et sa pente fournit la valeur

$$\frac{b^2 N_2}{6} = \overline{\rho}_Z^2$$

qui est le rayon de giration moyen en Z.

(voir figure p. 70 et l'exemple du Zimmplot, figure 1-4)

CHAPITRE III

PREPARATION DES SOLUTIONS DE SILICATES

1) Principe

Ne possédant aucun renseignement sur le polymère étudié, nous avons dû effectuer une mesure préliminaire destinée à fixer le domaine de concentration utilisable.

Pour chaque série d'essais, la solution la plus concentrée doit, en effet, diffuser trois ou quatre fois plus que le solvant pour un angle de 90°. Nous avons donc choisi une concentration en silice voisine de 10 % en poids.

Dans la dernière série d'essais, plus précis, nous avons procédé de la façon suivante : sept solutions de silicates ont été préparées pour lesquelles le rapport $Si\,O_2/K_2O$ (mol) s'est respectivement établi à 0,5/1 ; 1/1 ; 1,5/1 ; 2/1 ; 2,5/1 ; 3/1 ; 3,5/1. Chaque solution est divisée en deux parties. L'une d'elles sert à faire une mesure dès la préparation. L'autre est conservée pendant 2 à 3 semaines, à la température constante de 42° au thermostat ; on effectue alors une seconde série de mesures.

La silice utilisée pour faire les solutions provient de l'usine allemande "AEROSIL DEGUSSA" Frankfurt (Main). Elle est blanche et colloïdale.

La potasse est sous forme de pastilles blanches. Elle est fournie par la Maison PROLABO. Nous en avons vérifié le degré de pureté.

La solution de silicate est obtenue par addition de potasse dissoute dans l'eau bidistillée à la silice pesée dans un flacon en plastique. Les différentes quantités utilisées sont notées dans le tableau n° 1.

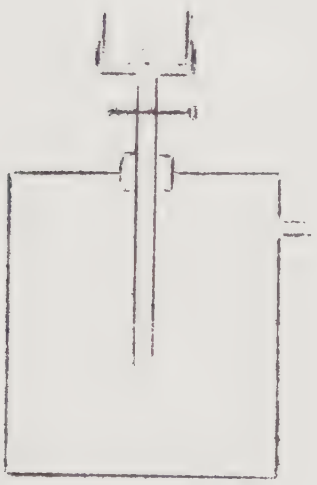
Nous obtenons des solutions lactées que nous conservons 24 à 48 heures dans le réfrigérateur à 6° de façon que la silice se dissolve totalement dans la potasse. Cette basse température évite l'évolution des solutions de silicates qui pourraient se produire à la température du laboratoire.

2) Filtration des solutions

Les mesures de diffusion de la lumière sont perturbées par les poussières existant dans les solutions. Le problème a été de les éliminer le plus possible. Nous avons constaté qu'une filtration suivie d'une centrifugation améliorait énormément la propreté des solutions.

Les solutions de silicates étant alcalines, elles abîment les membranes des filtres pouvant servir à la purification du solvant (voir choix du solvant p.36). Les autres filtres se trouvant dans le commerce n'étaient pas de nature à nous satisfaire. Nous nous sommes procurés un filtre en platine fabriqué par la Maison Caplain

Saint-André. C'est un creuset filtrant à trous de 0,5 mm de diamètre au fond duquel de la mousse de platine se trouve pressée. La porosité de ce filtre est plus étroite que celle des filtres en verre n° 4. Bien que ce filtre ne nous ait pas pleinement satisfait, tant du point de vue forme que du point de vue précision, ce matériel filtrant est le seul que l'on puisse se procurer en France. C'est avec lui, malgré tout, que nous avons obtenu les meilleurs résultats.



Le filtre était placé sur un entonnoir métallique (acier inox) la solution filtrée sous vide produit par la trompe à eau est recueillie directement dans le tube à centrifugation selon le schéma ci-contre.

En procédant ainsi, les préparations ont été au maximum tenues à l'abri de la poussière.

Nous n'avons pas réussi à filtrer les solutions VI et VII demeurées à la température du laboratoire et correspondant au rapport Si $O_2/K_2O \geqslant 3$.

3) Dosage des solutions

Pour déterminer minutieusement le pourcentage de Si O_2 et K_2O nous avons utilisé la méthode d'analyse suivante :

a) Solutions nécessaires

1) H Cl dilué au 1/5

2) SO_4H_2 0,5 N

3) Hélianthine 0,1 % dans l'eau

b) Dosage de SiO_2

On pèse exactement une quantité voisine de 6 g de solution de silicate dans une fiole jaugée de 50 cc bouchée. On ajuste au trait avec de l'eau distillée et on opère sur deux prises exactes de 10 cc de cette dilution.

On ajoute 10 cc HCl 1/5 et laisse aller à sec sur le bain-marie bouillant jusqu'à disparition complète de l'odeur d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir et recommence l'opération deux autres fois. La dernière on laisse sur le bain-marie encore environ une demi-heure après la disparition de l'odeur d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, reprend par environ 10 cc HCl 1/5 chauffé jusqu'aux premiers signes de l'ébullition, filtre après deux ou trois minutes de repos, lave à l'eau chaude jusqu'à disparition de l'ion chlorure, calcine à 900-950° pendant deux heures et pèse.

Si l'on a pesé a g de solution et trouvé n g SiO_2 dans la prise de 10 cc, la solution contient :

$$\frac{5\ n\ .\ 100}{a}\ \%\ SiO_2$$

c) Dosage de K_2O

Dans un tube à pesée bouché, on pèse exactement une quantité voisine de 7 g de silicate en solution. On verse dans un

bécher, rince sérieusement le tube et dilue à 80-100 cc. On ajoute deux gouttes d'hélianthine avec SO_4H_2 0,5 N.

Si l'on a pesé a g de solution et utilisé V cc SO_4H_2 0,5 N, la solution contient :

$$2,35 \frac{V}{a} \% K_2O$$

Nos dosages effectués par cette méthode nous ont donné les valeurs suivantes :

Tableau I

N° solutions	g SiO_2	g KOH dans 450 cm^3 d'eau pure	K_2O %	SiO_2 %	SiO_2/K_2O mol
1	20	83	10,895	3,72	0,535
2	35	72,6	9,547	5,63	0,924
3	70	96,6	11,594	11,83	1,598
4	70	72,6	8,956	11,056	1,934
5	70	58,1	7,253	11,74	2,535
6	70	48,3	6,287	12,167	3,032
7	70	41,5	5,29	12,004	3,555

La concentration de la solution de silicate exprimée en g/ml de SiO_2 est calculée très simplement connaissant le pourcentage en poids de silice et le poids de 50 cm^3 de solution. Dans le

cas présent, 50 ml de solution pèsent 57,615 g, donc 1000 cm^3 pèsent 1152,302 g. Comme 100 g de silicate contiennent 5,63 g de silice, 1000 ml contiennent 64,874 g de silice.

Les calculs des concentrations des différentes solutions seront résumés par la suite (pages 61, 62).

Il faut remarquer que les solutions 1 et 2 ne contiennent qu'un pourcentage en $Si O_2$ très faible car au cours de la préparation analogue à celle des autres, elles ont un trop gros excès de potasse qui gêne la mesure.

4) Centrifugation

La filtration et la centrifugation constituent les étapes les plus délicates dans l'ensemble des opérations annexes de la diffusion de la lumière : la présence de poussière rend les dilutions inutilisables. Le succès dépend de la façon de prélever les poussières de faibles densités concentrées à la surface de la solution, d'autre part sans entraîner celles qui se sont déposées le long des parois et au fond du tube.

La centrifugation est réalisée dans une centrifugeuse Jouan munie de 8 tubes de 100 cc, tournant à raison de 3600 tours par minute et pouvant créer un champ de l'ordre de 1300 G.

Après différents essais, nous avons choisi les tubes de 100 cc malgré la vitesse de centrifugation correspondante peu élevée car le pipetage des solutions y est plus facile qu'avec des

tubes de 15 ou 45 cc correspondant à une vitesse de 21 000 tours par minute ou 9 000 tours minute . (La centrifugation a pour but d'éliminer par décantation les poussières lourdes qui ont pu traverser le filtre de mousse de platine.)

La durée de chaque centrifugation a été de 2 heures. Dans chaque cas, nous avons rempli trois tubes avec la solution mère et les cinq autres avec l'eau bidistillée (solvant).

CHAPITRE IV

PRECAUTIONS SUPPLEMENTAIRES A PRENDRE POUR FAIRE LES MESURES

1) Lavage de la verrerie

Les cellules de mesure sont lavées au RBS 25 fabriqué par Biolyon, utilisé à 20 g/litre, 24 heures, rincées abondamment à l'eau ordinaire et enfin plusieurs fois à l'eau permutée et bidistillée. Nous avons essayé de ne pas laisser de traces de calcaire sur les cellules. Nous les avons séchées à l'étuve à 110°. Après refroidissement nous les avons utilisées tout de suite pour faire un autre essai ou nous les avons gardées dans leurs couvercles très propres sans poussière en les enveloppant de papier cellophane.

Les tubes de centrifugation sont rincés à grande eau à l'aide d'un goupillon et d'une poudre à laver du commerce. Nous les avons bien rincés à l'eau ordinaire puis à l'eau permutée et bidistillée. Nous les avons mis à la température ordinaire conservés sous une cloche à l'abri des poussières.

Les pipettes sont lavées de la même façon que les cellules de mesure. Elles sont séchées à température ambiante et gardées dans du papier cellophane. Nous avons évité de faire circuler l'air dans les pipettes, ce qui aurait pour effet de déposer des

poussières à l'intérieur de celles-ci.

2) Nettoyage de la "lampe Sp refroidie à l'eau" de l'appareil de diffusion de la lumière et répartition du mercure

Nous avons nettoyé la lampe chaque semaine par la méthode Philips avec un liquide de détachage composé d'une unité d'acide phosphorique (poids spécifique 1,75 qualité courante) et d'une unité d'alcool (dénaturé ou non) et de deux unités d'eau distillée. En même temps, nous avons essayé de partager le mercure en deux parties égales. De cette façon nous avons pu conserver la lampe pendant plus longtemps (au moins 100 heures).

CHAPITRE V

CHOIX DU SOLVANT

Notre premier choix a porté sur la potasse étant donné que pour préparer les silicates, nous dissolvons la silice dans une solution de potasse.

Malgré nos efforts répétés, les graphiques obtenus à l'issue de chaque essai étaient si confus que nous n'avons pas pu en déduire les masses moléculaires des silicates.

Nous avons alors choisi l'eau pure comme solvant. Tous ceux qui ont procédé de cette manière soulignent qu'il est très difficile de préparer l'eau pure sans poussière. Malgré ceci nous avons pu atteindre un degré de pureté suffisant, d'une part en remplaçant l'eau permutée obtenue au laboratoire, susceptible de grandes variations, par de l'eau bidistillée, d'autre part en filtrant l'eau bidistillée sur des filtres de fabrication allemande "Menbranfiltre Gottingen" muni de deux membranes filtrantes en cellulose dégénérée. (Professeur Zsigmondy) avec le même appareil de filtration que précédemment. Après centrifugation, nous avons choisi l'eau la plus pure en faisant une première mesure de diffusion.

Le tableau n° 2 résume les mesures de diffusion relatives à quelques échantillons d'eau.

TABLEAU II

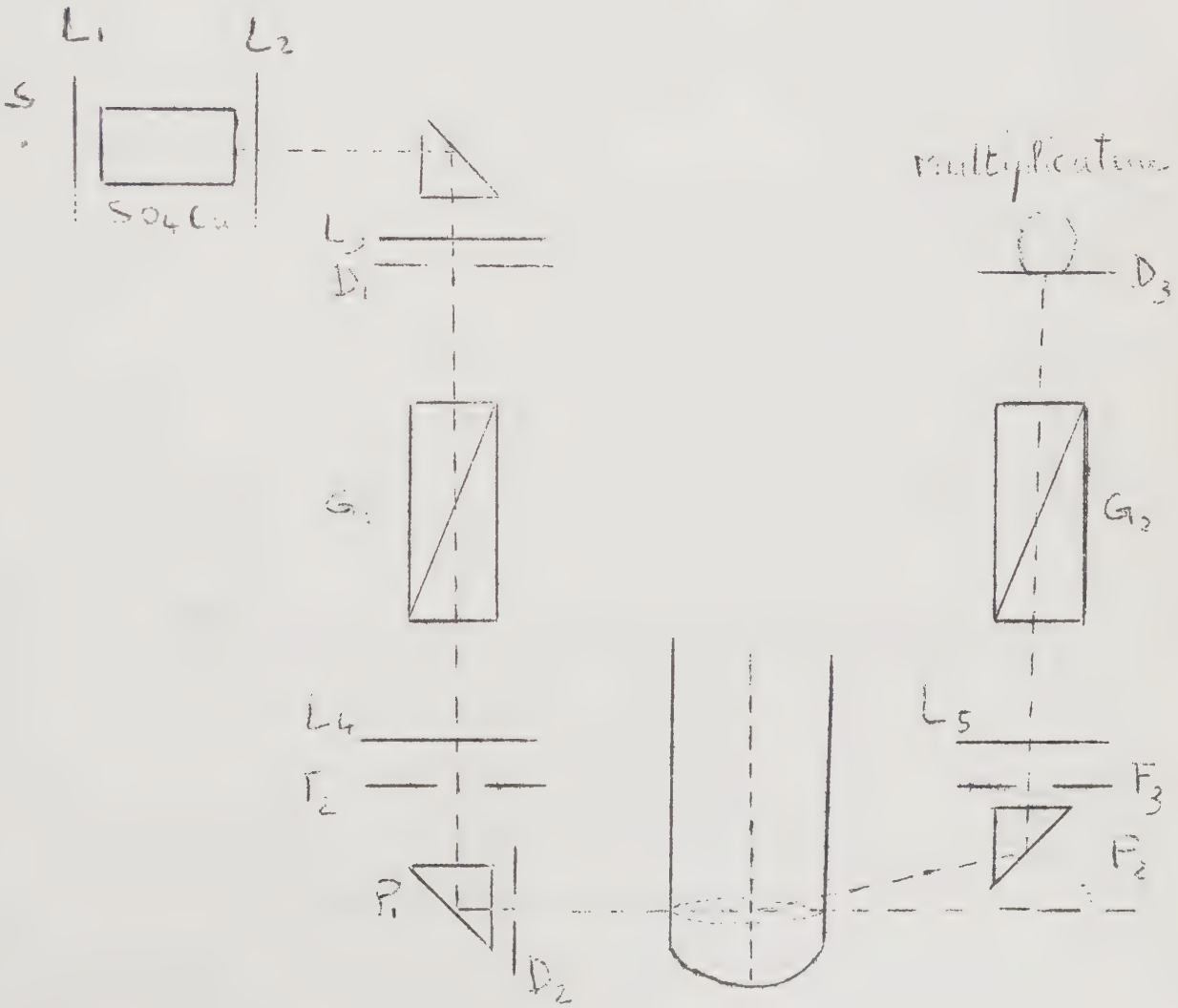
θ / l'eau	30	37,5	45	60	75	90	105	120	135	142,5	150
bidistillée filtrée	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
		44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	
	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
bidistillée non filtrée	1720	550	170	31	19	13	12,5	15,5	25	35	56
		546	160	31	18	13	12,5	15,5	25	35	
	1720	548	165	31	18,5	13	12,5	15,5	25	35	56
permutée filtrée	310	88	64	30	13,5	11,5	13	15,5	21	27	40
	300	86	64	30	13,5	11,5	12,5	15	21	27	
	305	87	64	30	13,5	11,5	12,5	15	21	27	40
permutée non filtrée	1290	400	119	26	18	14	13,5	16,5	24	31	46
		420	123	28	20	13,5	13	16,5	24	31	
	1290	410	121	27	19	13,5	13,5	16,5	24	31	46

CHAPITRE VI

DIFFUSION DE LA LUMIERE

1) Description de l'appareil

L'appareil utilisé au laboratoire porte le nom de photo-goniodiffusomètre et a été conçu par WIPPLER et SCHEIBLING qui l'ont décrit en détail dans le Journal de Chimie physique (51,201,1954).



La source S est une lampe à vapeur de mercure à haute pression Philips Sp 500 devant laquelle est placée une cuve à sulfate de cuivre. Les lentilles L_1 et L_2 focalisent l'image de l'arc sur F_1. La lentille L_4 donne une image de cette fente, source au centre de la cellule de mesure, après passage par le prisme P_1 qui est immergé dans le benzène entourant la cellule de mesure. La lumière diffusée est reprise par un système optique identique à celui du faisceau incident et l'image du volume diffusant est formée sur la photocathode du multiplicateur d'électrons par la lentille L_5. L'ensemble P_2 F_3 L_5 D_3 et photomultiplicateur tourne dans l'axe de la cellule de mesure.

F_2 est la fente réglable permettant d'ajuster l'intensité du faisceau incident.

D_1, D_2 et D_3 constituent des diaphragmes limitant le faisceau. L'ouverture angulaire de celui-ci est de $\pm$ 1° 30 ; G_1 et G_2 sont des glazebrooks qui polarisent le faisceau incident et diffusé pour permettre la mesure de la dépolarisation.

2) <u>Préparation des solutions avant de faire la mesure de diffusion</u>

La solution mère de concentration maximale venant d'être centrifugée on prépare cinq solutinns nouvelles par dilutions successives et selon les rapports suivants :

C_M $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$ (voir tableau n° 3)

(Quelques auteurs avaient choisi les rapports :

C_M $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{1}{4}$

Tableau III

Dilutions	ml de solution	ml de solvant
C_M	24	-
2/3 C_M	16	8
1/2 C_M	12	12
1/3 C_M	8	16
1/4 C_M	6	18

Pour cela nous avons versé du solvant dans les cellules à l'aide d'une pipette graduée. Puis nous avons ajouté la solution de silicate mère. Celle-ci a été prélevée avec le plus grand soin à l'aide d'une propipette pour que l'écoulement soit lent en suivant le bord interne du tube de centrifugation et en maintenant la pointe de la pipette à 1 cm au-dessous de la surface afin d'éviter d'aspirer les poussières à la surface du liquide et au fond du tube, et en laissant au moins 15 ml de garde au fond de celui-ci. Nous avons pris le soin de suivre la descente du liquide afin de ne pas aspirer de bulles d'air.

Une fois les solutions préparées, nous les avons tenues au frais dans un réfrigérateur ; le lendemain, nous avons fait les mesures de diffusion.

3) Protocole d'une mesure

La mesure des intensités absolues étant très difficile, on réalise des mesures relatives par rapport à un étalon donné, le benzène pur, dont on connait la constante de Rayleigh

$$R_B = \frac{I_{90}}{I_o} = 16,3\ 10^{-6} \text{ pour } \lambda_o = 5460\ \text{Å}$$

$$R_B = \frac{I_{90}}{I_o} = 48,5\ 10^{-6} \text{ pour } \lambda_o = 4360\ \text{Å}$$

Cet étalon nous permet de contrôler l'appareil et de vérifier le parfait calage des divers angles d'observation par rapport à la direction du faisceau incident : en effet la répartition mécanique des angles d'observation est symétrique par rapport à 90°. Le benzène étalon étant en place, nous réglons la fente pour obtenir une valeur de 60 au galvanomètre pour $\theta = 90°$. Pour $\theta = 45°$ et $\theta = 135°$, on doit obtenir la valeur $102 \pm 0,5$.

Nous sommes en possession des 5 tubes de solutions de dilutions différentes. L'appareil est allumé une heure environ avant de faire les mesures afin d'obtenir une bonne stabilisation de la source lumineuse.

Le réglage de l'appareil est effectué pour la sensibilité

maximum du galvanomètre.

Le courant d'obscurité est annulé à l'aide d'un potentiomètre monté en pont dans la dernière anode du multiplicateur et s'il est stable il n'y a plus rien à retoucher au potentiomètre. Nous avons toujours vérifié ceci à chaque changement de dilution au cours des mesures.

Nous avons choisi comme étalon diffuseur un cylindre de cristal pour lequel la déviation du spot du galvanomètre est de 112,5-113 divisions (barillet porte filtre en position filtre vert - barillet porte polariseur en position lumière naturelle - sélecteur de tension sur la position centrale). Ce déplacement du spot correspond à celui que l'on prendrait avec du benzène comme étalon, qui serait alors égal à 100.

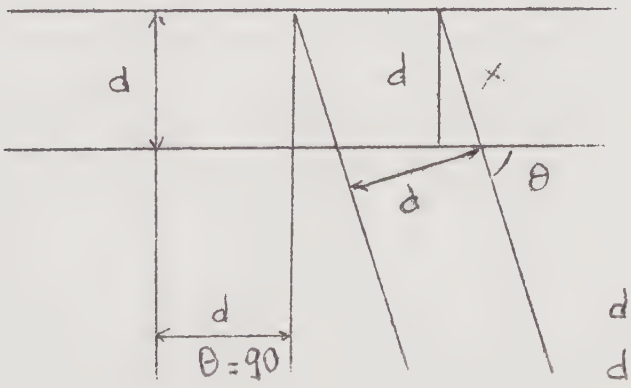
Nous avons remplacé l'étalon par le solvant et nous avons fait les lectures à 90°. Puis pour les différents angles de 90° à 150° et de 150° à 90° - si les valeurs obtenues au cours de deux lectures étaient voisines nous avons continué de 90° à 30° et inversement. Sinon le solvant n'était pas assez pur.

Nous avons alors opéré de même pour toutes les solutions de concentrations différentes, en vérifiant à chaque fois la valeur obtenue pour l'étalon. On note la différence I entre l'intensité de la lumière diffusée par chacune des solutions de silicates et l'intensité de la lumière diffusée par le solvant.

Les intensités lumineuses I mesurées par le photomultiplicateur sont proportionnelles au facteur de Rayleigh, si l'on ne tient pas compte du facteur $(1 + \cos^2 \theta)$ (voir chapitre II). Comme l'étalonnage de l'appareil se fait avec du benzène on compare I à l'intensité I_B du benzène et l'on a alors la relation :

$$\frac{I}{R} = \frac{I_B}{R_B} \quad \text{ou} \quad I = R \frac{I_B}{R_B}$$

Il faut faire apparaître l'influence de la direction en introduisant le facteur $(1 + \cos^2 \theta)$ dans la formule de Rayleigh et la variation du volume diffusant avec θ. Ce volume est défini par la largeur du faisceau monochromatique incident et par le diaphragme de sortie.



$$d = X \sin \theta$$

$$X = \frac{d}{\sin \theta}$$

Le volume diffusant est :

$$V_\theta = \frac{d^2}{\sin \theta} \times \text{longueur}$$

$$V_\theta = \frac{V_{90}}{\sin \theta}$$

On multiplie donc toutes les intensités par le facteur correctif α :

$$\alpha = \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$$

Le point extrapolé à angle et concentration nuls donne :

$$\left(\frac{C}{I} \right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$$

On fait la mesure en lumière verte :

$\lambda = 5460$ Å

$R_B = 16,3 \cdot 10^{-6}$

$$I = \frac{I_B}{R_B} \left[\frac{2 \pi^2}{N \lambda^4} n_o^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 M_p C \right]$$

pour un solvant d'indice n_o.

Dans un solvant quelconque autre que le benzène, il faut faire une correction de volume diffusant, qui consiste à multiplier le 2 ème terme par le rapport n_B^2 / n_o^2 .

Formule finale :

$$\frac{1}{M_p} = \frac{2 \pi^2}{N \lambda_o^4 R_B} n_B^2 \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 I_B \left(\frac{C}{I} \right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$$

$$\frac{2 \pi^2 n_B^2}{N \lambda_o^4 R_B} = 0,506$$

d'où la formule qui permet le calcul de la masse moléculaire :

$$\frac{1}{M_p} = 0,506 \cdot I_B \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \cdot \left[\frac{C}{I} \right]_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$$

CHAPITRE VII

CALCUL DES MASSES MOLECULAIRES

La masse moléculaire moyenne en poids M est donnée par la relation :

$$\frac{1}{M_p} = \frac{2\,\pi^2\,n_B^2}{\lambda_o^4\,N\,R_B}\left(\frac{\partial n}{\partial C}\right)^2 I_B\left[\frac{C}{I}\right]_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$$

R_B : constante de Rayleigh du benzène

$$R_B = 16{,}3 \cdot 10^{-6} \quad \text{quand} \quad \lambda_o = 5460\ \text{Å}$$

I_B : intensité relative choisie pour le benzène.

Etalon : on a $I_B = 10^2$ car le réglage de l'appareil a été fait sur la division 100 du galvanomètre

$$\frac{2\,\pi^2\,n_B^2}{\lambda_o^4\,N\,R_B} = 0{,}506 \quad \text{(voir page 44)}$$

Il faut donc déterminer d'une part $\frac{C}{I}$, d'autre part $\frac{\partial n}{\partial C}$, ce que nous nous proposons de faire maintenant.

A.- Calcul de $\frac{C}{I}\Big[_{\substack{C = 0 \\ \theta = 0}}$

Nous ne reporterons que les résultats acquis une fois la pureté du solvant et le meilleur procédé de préparation des silicates assurés.

Nous envisageons deux cas différents : celui (A) des solutions de silicates conservées pendant un mois et demi à la température du laboratoire après leur préparation et celui (B) des solutions de silicates utilisées immédiatement. Dans le premier cas nous avons fait une série de mesures à température ordinaire et dans le deuxième, deux séries de mesures à température ambiante (solution froide) et après conservation au thermostat à 42° pendant 2 à 3 semaines (solution chaude).

Soit un exemple de notation : B_1, solution utilisée immédiatement et de rapport Si O_2/K_2O mol = 0,5/1.

L'ensemble des mesures de diffusion de la lumière pour une solution (par exemple B_2 chaude = mesure après 2 ou 3 semaines au thermostat à 42° et rapport Si O_2/K_2O mol = 1/1) se présente sous forme de tableau, établi de la manière suivante :

Pour chaque angle de diffusion on reporte les valeurs des déviations du galvanomètre d'une part pour le solvant, d'autre part pour la solution mère de concentration C_M et les solutions qui en dérivent. C'est le tableau IV_I. On conservera les valeurs moyennes des intensités I utilisées dans le tableau IV_{II}.

On reporte ensuite (tableau IV) les valeurs du coefficient $\alpha = \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$ (tenant compte de la variation du volume diffusant et de la polarisation de la lumière diffusée) et on donne pour chacune d'elles et pour les différentes solutions de silicate les valeurs

$(I - I_o)$, les valeurs $(I - I_o)_\alpha$ et finalement les valeurs $\frac{C}{(I - I_o)_\alpha} . K$

avec K : constante

C : concentration en g/cm^3

de la solution de silicate.

TABLEAU IV_I - B_2 chaude

	30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
Solvant	83	45	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
		43	26,5	14	10,5	9,5	10	12	17,5	23	
	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
C_M	1880	890	477	171	88	60	57	66	94	117	162
		900	477	175	90	60	55	66	92	119	
	1880	895	477	173	89	60	56	66	93	118	162
2/3 C_M	750	380	222	94	53	41	39,5	48	68	86	118
		385	222	93	53	41	39,5	48	68	86	
	750	382	222	93,5	53	41	39,5	48	68	86	118
1/2 C_M	437	235	137	64	39	31	31	38	55	71	96
		235	137	62	38	31	31	38	55	70	
	437	235	137	63	38,5	31	31	38	55	70,5	96
1/3 C_M	327	170	99	48	30	24,5	25,5	32	46	59	82
		166	101	48	30	24,5	25,5	32	46	59	
	327	168	100	48	30	24,5	25,5	32	46	59	82
1/4 C_M	250	134	81	40	26	21,5	22,5	28	39	51	69
		130	81	40	26	21,5	22,5	28	39	51	
	250	132	81	40	26	21,5	22,5	28	39	51	69

TABLEAU IV II — B_2 chaude

	α	0,286	0,374	0,471	0,693	0,905	1, -	0,905	0,693	0,471	0,374	0,286
		30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
Solvant	I_o	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
C_M = 0,064874 g/ml	$I - I_o$	1797	851	450	159	78	50,5	46	54	75,5	95	129
	$x \alpha$	513,9	318,3	211,9	110,2	70,6	50,5	41,6	37,4	35,6	35,5	36,9
	$\frac{C}{I} 5.10^5$	63	102	153	294	459	642	780	867	911	914	-
2/3 C_M = 0,04325 g/ml	$I - I_o$	667	338	195	79,5	42	31,5	29,5	36	50,5	63	85
	$x \alpha$	190,8	126,4	91,8	55,1	38	31,5	26,7	24,9	23,8	23,6	24,3
	$\frac{C}{I} 5.10^5$	113	169	235	392	569	686	810	868	908	916	-
1/2 C_M = 0,032437 g/ml	$I - I_o$	364	191	110	49,5	27,5	21,5	21	26	37,5	47,5	63
	$x \alpha$	104,1	71,4	51,8	34,3	24,9	21,5	19	18	17,7	17,8	18
	$\frac{C}{I} 5.10^5$	156	227	313	473	651	754	854	901	916	-	-
1/3 C_M = 0,021625 g/ml	$I - I_o$	244	124	73	34	19	15	15,5	20	28,5	36	49
	$x \alpha$	69,8	46,4	34,4	23,6	17,2	15	14	13,9	13,4	13,5	14
	$\frac{C}{I} 5.10^5$	155	233	314	458	629	721	772	778	807	-	-
1/4 CM = 0,0162185 g/ml	$I - I_o$	167	88	54	26	15	12	12,5	16	21,5	28	36
	$x \alpha$	47,8	32,9	25,4	18	13,6	12	11,3	11,1	10,1	10,5	10,3
	$\frac{C}{I} 5.10^5$	170	246	319	450	596	676	718	730	803	-	-

Le tableau IV_{III} concerne le calcul de la quantité $\sin^2 \theta/2 + K\,C$, où K est un facteur constant qui sert à modifier l'échelle des valeurs de $\sin^2 \theta/2$. Nous avons choisi K = 10.

Connaissant d'une part (tableau IV_{II}) les valeurs $\frac{C}{(I - I_o)\alpha} \cdot K$ et d'autre part (tableau IV_{III}) $\sin^2 \theta/2 + K\,C$, on peut tracer le graphique de Zimm, en portant les unes en ordonnées et les autres en abscisses (figure 1).

Nous extrapolerons d'abord pour les angles nuls puis pour les concentrations nulles. Il en résulte le point P sur l'axe des ordonnées donnant $\left(\frac{C}{I}\right)_{\substack{\theta = 0 \\ C = 0}}$ utilisable dans la formule de la masse moléculaire. Le diagramme obtenu a l'allure d'une grille formée de deux séries de traits rectilignes.

On donnera quelques exemples détaillés de graphique de Zimm pour les solutions préparées, nous avons choisi :

1) B_3 froide, solution 1,5/1 = Si O_2/K_2O mesurée immédiatement (Tableaux V_{II} et V_{III} - figure 2).

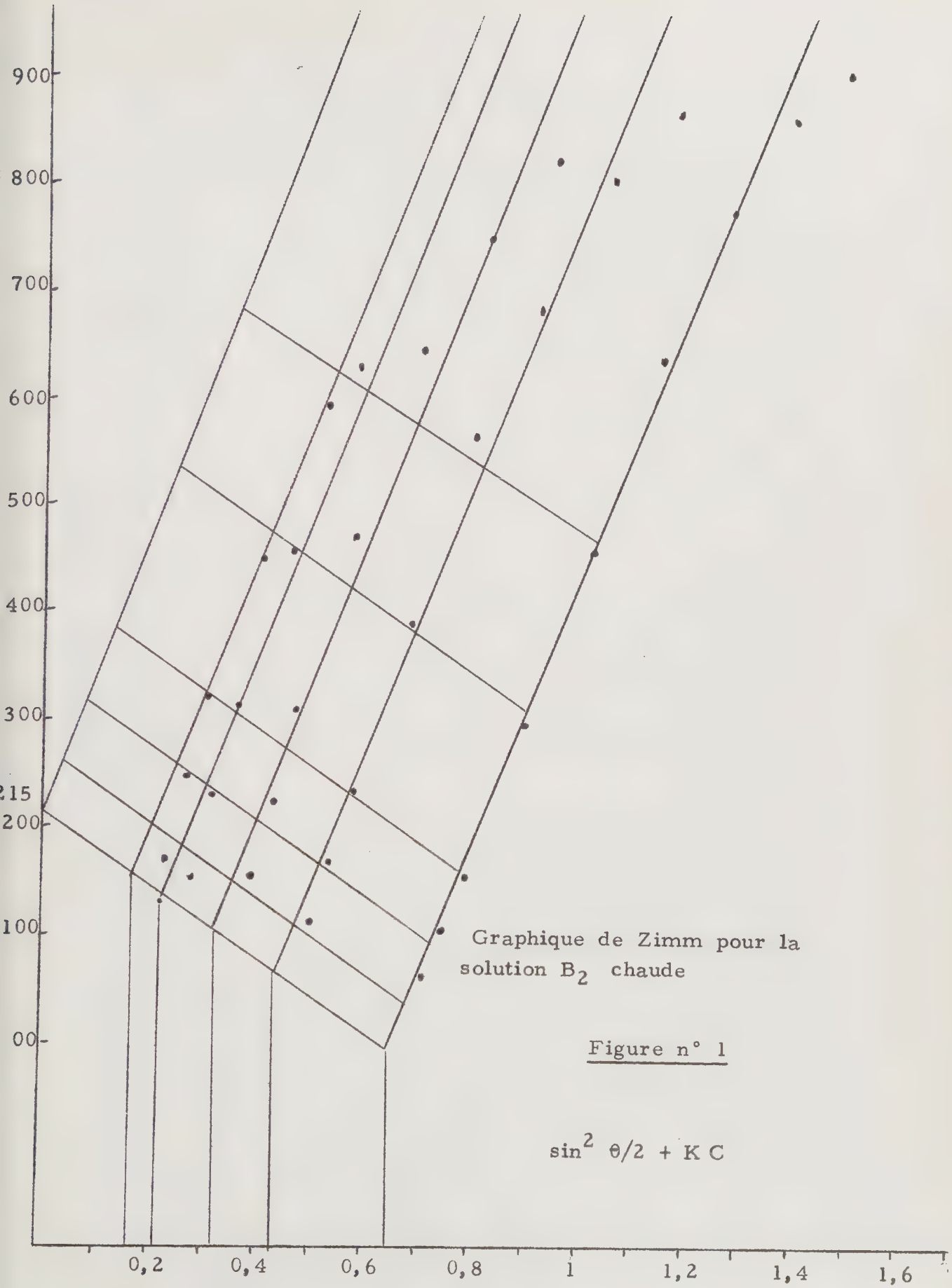
2) B_3 chaude, même solution B_3 froide maintenue en thermostat à 42°, 2-3 semaines (tableaux VI_{II} et VI_{III} - figure 3).

Les tableaux V_{III} et VI_{III} sont confondus puisque c'est la même solution B_3 donc le même $\sin^2 \theta/2$.

3) A_3, solution 1,5/1 conservée un mois et demi à 20-25° (tableaux VII_{II} et VII_{III} - figure 4)

TABLEAU IV_{III} - B_2

	30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
C = 0	0,067	0,104	0,146	0,250	0,371	0,500	0,630	0,750	0,854	0,895	0,937
C_M = 0,0648 g/ml	0,715	0,752	0,794	0,898	1,019	1,148	1,278	1,398	1,502	1,543	1,585
2/3 C_M = 0,0432 g/ml	0,499	0,536	0,578	0,682	0,803	0,932	1,062	1,182	1,286	1,327	1,369
1/2 C_M = 0,0324 g/ml	0,391	0,428	0,470	0,574	0,695	0,824	0,954	1,074	1,178	1,219	1,261
1/3 C_M = 0,0216 g/ml	0,283	0,320	0,362	0,466	0,587	0,716	0,846	0,966	1,070	1,111	1,153
1/4 CM = 0,0162 g/ml	0,229	0,266	0,308	0,412	0,533	0,662	0,792	0,912	1,016	1,057	1,099



Graphique de Zimm pour la solution B_2 chaude

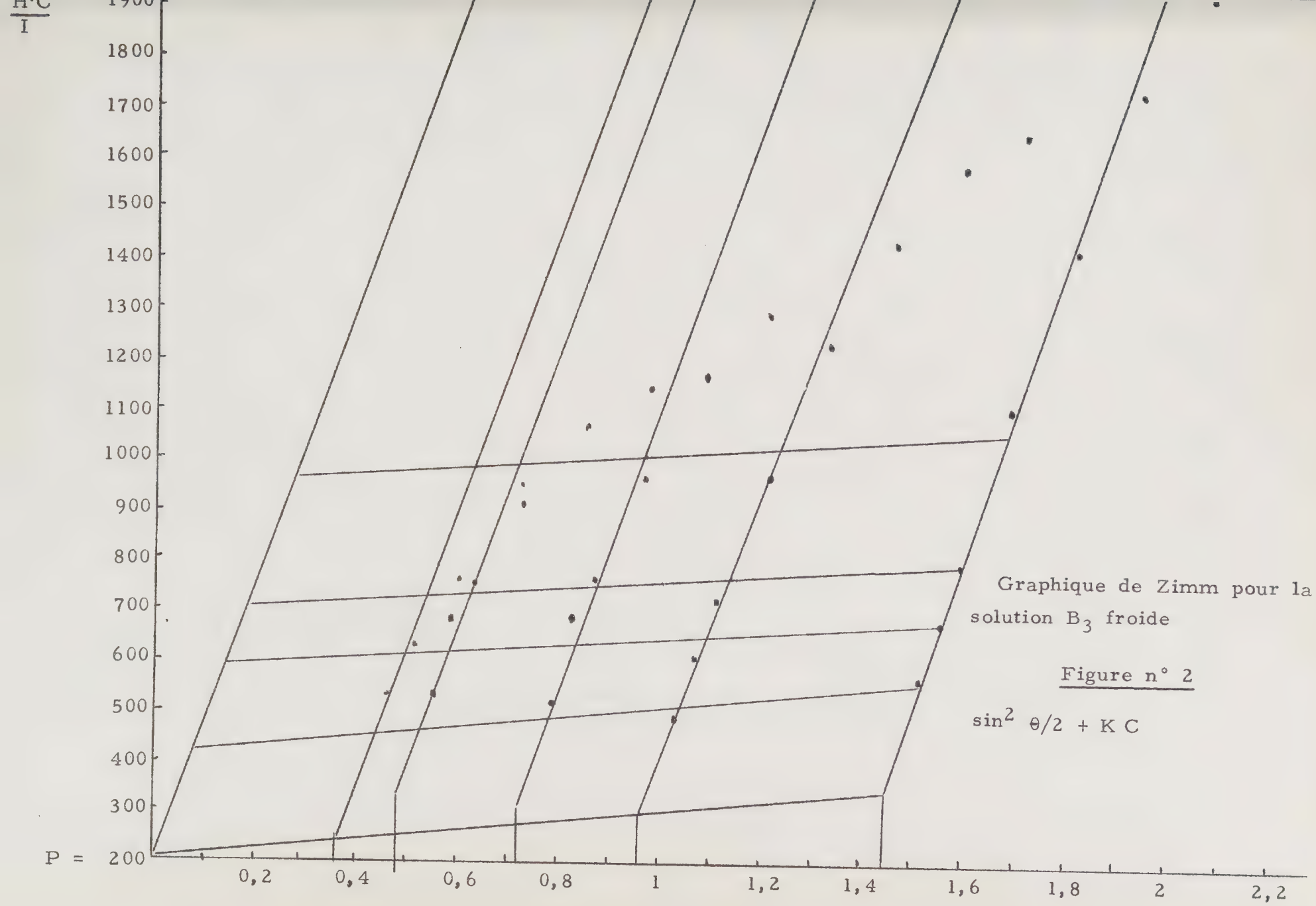
Figure n° 1

TABLEAU V_{II} - B_3 froide

	α	0,286	0,374	0,471	0,693	0,905	1,00	0,905	0,693	0,471	0,374	0,286
		30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
Solvant	I_o	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
C_M = 0,14431 g/ml	$I - I_o$	447	286	193	94	56	41,5	41,5	50	69,5	84,5	168
	$x \alpha$	127,8	107	90,9	65,1	50,7	41,5	37,5	34,6	32,7	31,6	30,1
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	564	674	79[illegible]	1108	1423	1739	1924	2085	2206	2283	2397
2/3 C_M = 0,096206 g/ml	$I - I_o$	344	211	141	71,5	43	33,5	33,5	42	59,5	73,5	97
	$x \alpha$	98,4	78,9	66,4	49,5	38,9	33,5	30,3	29,1	28	27,5	27,7
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	489	610	724	972	1236	1436	1587	1653	1718	1749	-
1/2 C_M = 0,072155 g/ml	$I - I_o$	245	140	100	54	34	28	29	36	52,5	64,5	86
	$x \alpha$	70,1	52,4	47,1	37,4	30,8	28	26,2	24,9	24,7	24,1	24,6
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	515	688	766	94,5	1171	1288	1377	1449	1460	1497	-
1/3 C_M = 0,048103 g/ml	$I - I_o$	159	94	67	38	25	21	22	28	39,5	49	64
	$x \alpha$	45,5	35,1	31,5	26,3	22,6	21	19,9	19,4	18,6	18,3	18,3
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	529	685	763	914	1064	1145	1209	1240	1293	1314	-
1/4 C_M = 0,0360775 g/ml	$I - I_o$	121	90	61	34	21	17,5	18,5	23	32,5	40	53
	$x \alpha$	34,6	33,7	28,7	23,6	19	17,5	16,7	15,9	15,3	15	15,1
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	521	535	428	764	949	1031	1080	1134	1179	1202	-

TABLEAUX V_{III} - VI_{III} - $B_3 \sin^2 \theta/2 + K C$

	30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
C = 0	0,067	0,104	0,146	0,250	0,371	0,500	0,630	0,750	0,854	0,895	0,937
C_M = 0,1443 g/ml	1,510	1,547	1,589	1,693	1,814	1,943	2,073	2,193	2,297	2,338	2,380
2/3 C_M = 0,0942 g/ml	1,029	1,066	1,108	1,212	1,333	1,462	1,592	1,712	1,816	1,857	1,899
1/2 C_M = 0,0721 g/ml	0,788	0,825	0,867	0,971	1,092	1,221	1,351	1,471	1,575	1,416	1,658
1/3 C_M = 0,0481 g/ml	0,548	0,585	0,627	0,731	0,852	0,981	0,111	1,231	1,335	1,376	1,418
1/4 C_M = 0,0361 g/ml	0,428	0,465	0,507	0,611	0,732	0,861	0,991	1,111	1,215	1,256	1,298



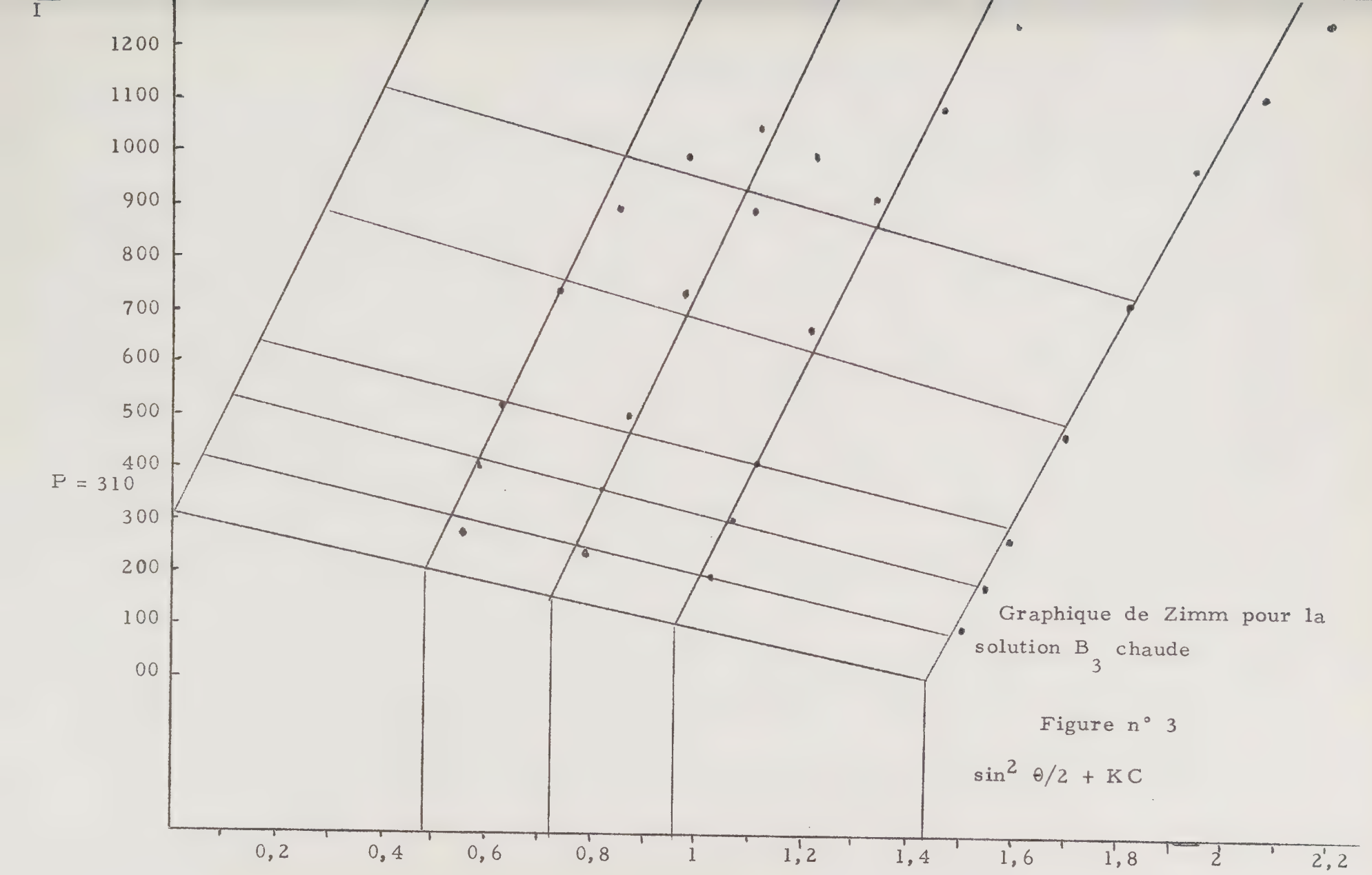
Graphique de Zimm pour la solution B_3 froide

Figure n° 2

$\sin^2 \theta/2 + K C$

TABLEAU VI_{II} - B_3 chaude

	α	0,286	0,374	0,471	0,693	0,905	1,00	0,905	0,693	0,471	0,374	0,286
		30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
Solvant	I_o	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
C_M = 0,14431 g/ml	$I - I_o$	2467	1076	563	222	110	73,5	70	83	113,5	146	199
	$x \alpha$	705	402,4	265,2	153,8	99,5	73,5	63,3	57,5	53,4	54,6	56,9
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	102	179	272	469	725	982	1140	1255	1351		
2/3 C_M = 0,096206 g/ml	$I - I_o$	842	413	242	103	57	44	42,5	53,5	74,5	93,5	127
	$x \alpha$	241	154,5	114	71,4	51,6	44	38,5	37,1	35,1	35	36,3
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	199	311	422	674	932	1093	1249	1296	1370	1374	
1/2 CM = 0,072155 g/ml	$I - I_o$	532	256	151	70	43	35,5	36	45	63,5	79	106
	$x \alpha$	152,1	95,7	71,1	48,5	38,9	35,5	32,6	31,2	29,9	29,5	30,3
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	237	377	507	744	927	1016	1107	1156	1207	1223	
1/3 C_M = 0,048103 g/ml	$I - I_o$	294	159	97	47	29,5	24	25	32,5	45,5	56,5	74
	$x \alpha$	84,1	59,5	45,7	32,6	26,7	24	22,6	22,5	21,4	21,1	21,2
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	286	404	526	738	901	1002	1064	1069	1124	1140	
1/4 C_M = 0,0360775 g/ml	$I - I_o$	292	161	96	46,5	28	22,5	23	28	40	50,5	69
	$x \alpha$	83,5	60,2	45,2	32,2	25,3	22,5	20,8	19,4	18,8	18,9	19,7
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	216	300	399	560	713	802	867	930	960		



Graphique de Zimm pour la solution B_3 chaude

Figure n° 3

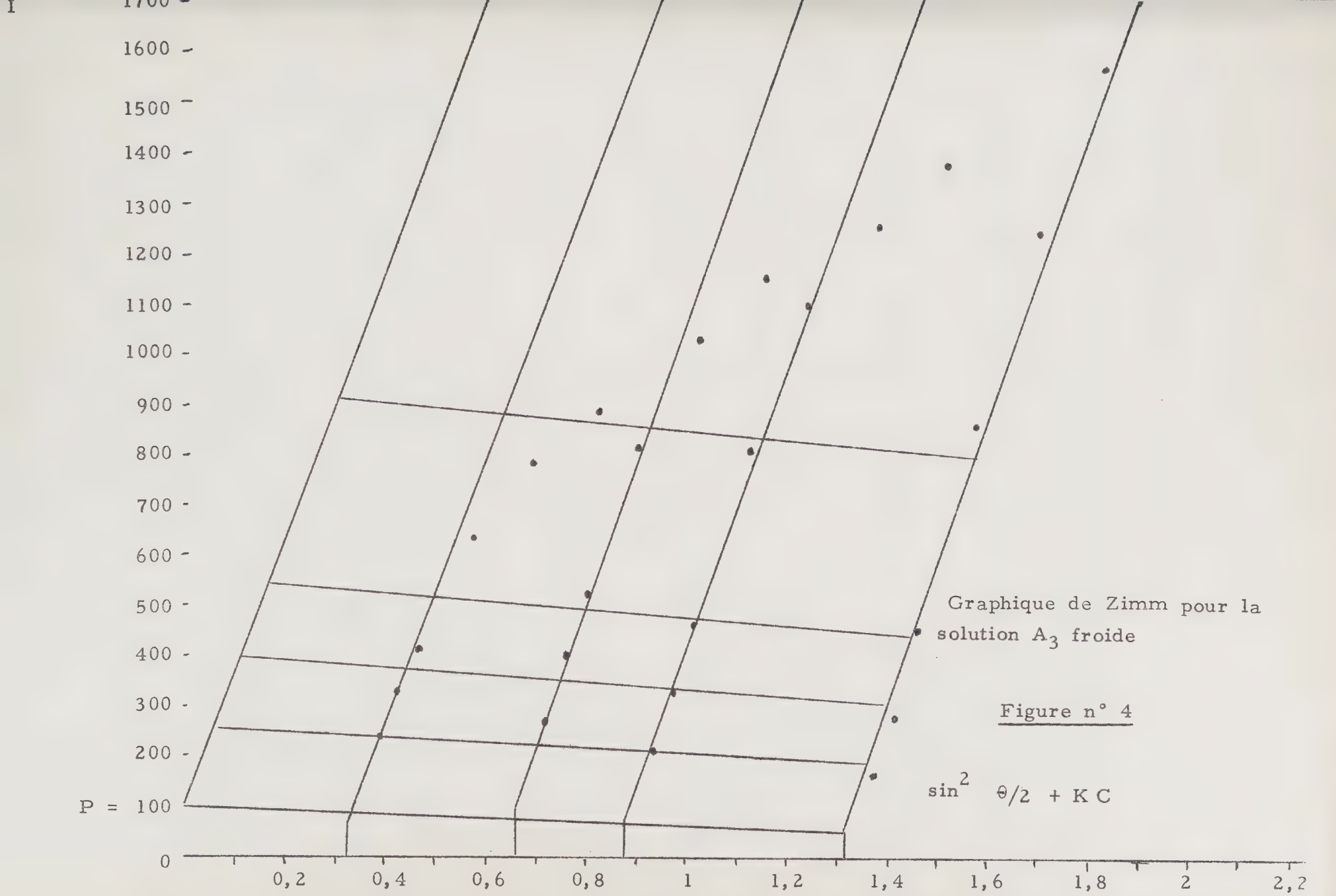
$\sin^2 \theta/2 + KC$

TABLEAU VII$_{II}$ - A_3 froide

	α	0,286	0,374	0,471	0,693	0,905	1,00	0,905	0,693	0,471	0,374	0,286
		30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
Solvant	I_o	83	44	27	14	11	9,5	10	12	17,5	23	33
C_M = 0,131766 g/ml	$I - I_o$	1487	756	390	152	76	56,5	54	62	82,5	109	152
	x α	426,3	282,7	184	105,3	68,8	56,5	48,9	43	38,8	40,8	43,5
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	155	233	358	625	957	1166	1347	1532	1698	1615	
2/3 C_M = 0;087844 g/ml	$I - I_o$	397	233	153	81	50	40,5	41	51	72,5	89	116
	x α	113,5	87,1	72,1	56,1	45,2	40,5	37,1	35,3	34,1	33,3	33,2
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	387	504	609	783	971	1084	1183	1244	1288	1319	1323
1/2 C_M = 0,065883 g/ml	$I - I_o$	532	256	151	70	43	35,5	36	45	63,5	79	106
	x α	152,1	95,7	71,1	48,5	38,9	35,5	32,6	31,2	29,9	29,5	30,3
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	216	344	463	679	847	928	1010	1056	1102	1117	
1/3 C_M = 0,043922 g/ml	$I - I_o$	592	271	151	65	39	30,5	31	38	54,5	70	93
	x α	169,3	101,3	71,1	45	35,3	30,5	28	26,3	25,7	26,2	26,6
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	130	217	309	488	622	720	784	835	854		
1/4 C_M = 0,0329415 g/ml	$I - I_o$	329	167	102	46	28	22,5	23	29	41,5	51	67
	x α	94,1	62,4	48	31,9	25,3	22,5	20,8	20,1	19,5	19,1	19,2
	$\frac{C}{I}$ 5.10^5	175	264	343	516	651	732	792	845	862		

TABLEAU VII$_{III}$ - A_3 $\sin^2 \theta/2 + KC$ (K = 10)

	30°	37,5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142,5°	150°
C = 0	0,067	0,104	0,146	0,250	0,371	0,500	0,630	0,750	0,854	0,895	0,937
C_M = 0,1317 g/ml	1,384	1,421	1,463	1,567	1,688	1,817	1,947	2,067	2,171	2,212	2,254
2/3 C_M = 0,0878 g/ml	0,945	0,982	1,024	0,128	1,249	1,378	1,508	1,628	1,732	1,773	1,815
1/2 C_M = 0,0659 g/ml	0,726	0,763	0,805	0,909	1,030	1,159	1,289	1,409	1,513	1,554	1,596
1/3 C_M = 0,0439 g/ml	0,506	0,543	0,585	0,689	0,810	0,939	1,069	1,189	1,293	1,334	1,376
1/4 C_M = 0,0329 g/ml	0,396	0,433	0,475	0,579	0,700	0,829	0,959	1,079	1,183	1,224	1,266



Graphique de Zimm pour la solution A_3 froide

Figure n° 4

B.- Calcul de $\frac{\partial n}{\partial C}$

a) Utilisation du réfractomètre d'Abbe

La mesure précisée de $\frac{\partial n}{\partial C}$ aurait dû être faite au réfractomètre différentiel mais nous avons vérifié que l'indice de réfraction n varie proportionnellement à la concentration c des solutions de silicates ou de potasse dans l'eau - donc que les courbes n = f (c) sont des droites - ce qui nous a permis d'utiliser le réfractomètre d'Abbe pour mesurer n - ceci est confirmé par les résultats des tableaux VIII, IX, X correspondant aux figures 5/I, II, III concernant respectivement : le silicate dans l'eau, la potasse dans l'eau, le silicate dans la potasse.

Pour dresser le tableau VIII nous avons opéré les différentes dilutions à partir d'une solution de silicate qui contenait ;

8,11 % K_2O — 1,84 mol/l

ou

18,87 % SiO_2 — 3,76 mol/l

Par conséquent nous avons établi le tableau X à partir d'une solution de potasse dans l'eau contenant 9,576 % de potasse ou 8,11 % K_2O.

Pour établir le tableau IX, on a préparé une solution de potasse dans l'eau de même pourcentage K_2O = 8,11 %.

TABLEAU VIII

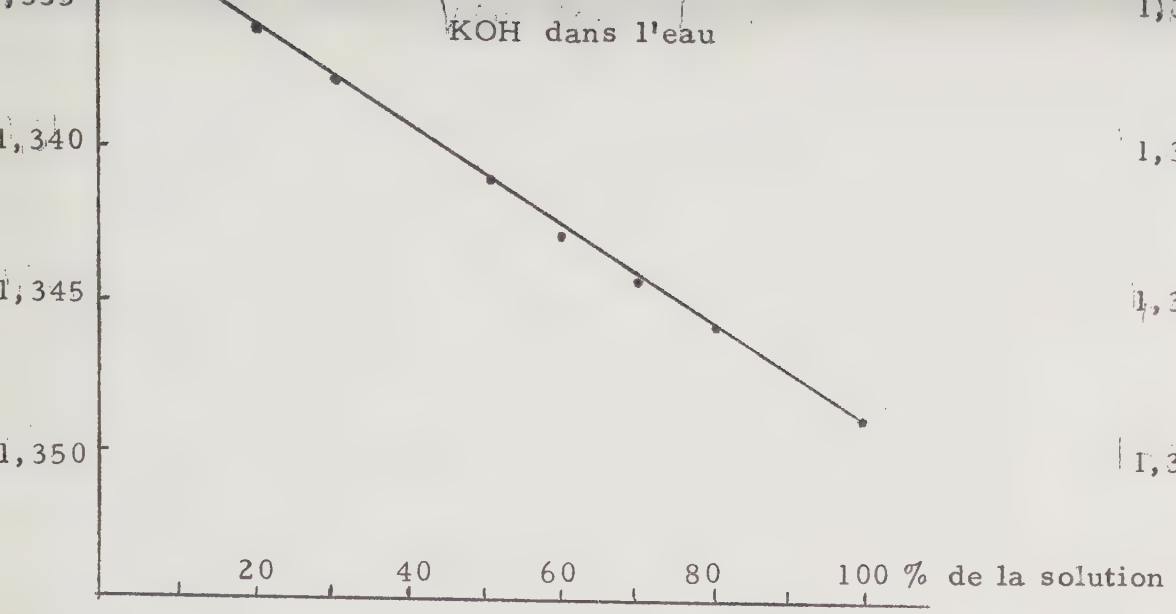
	g silicate de potasse	g silicate de potasse + l'eau	Pourcentage de la solution de silicate dans l'eau en poids	n
1	-	10	-	1,333
2	0,5416	10,0679	5,36	1,3350
3	1,0382	10,0040	10,37	1,3365
4	2,0282	10	20,28	1,3390
5	3,0453	10,0100	30,42	1,3430
6	4,0343	9,9824	40,61	1,3465
7	5,1245	10,1075	50,70	1,3500
8	6,0286	9,9881	60,35	1,3540
9	7,0047	9,9977	70,05	1,3570
10	8,0614	10,0489	80,22	1,3610
11	10	10	100	1,3690

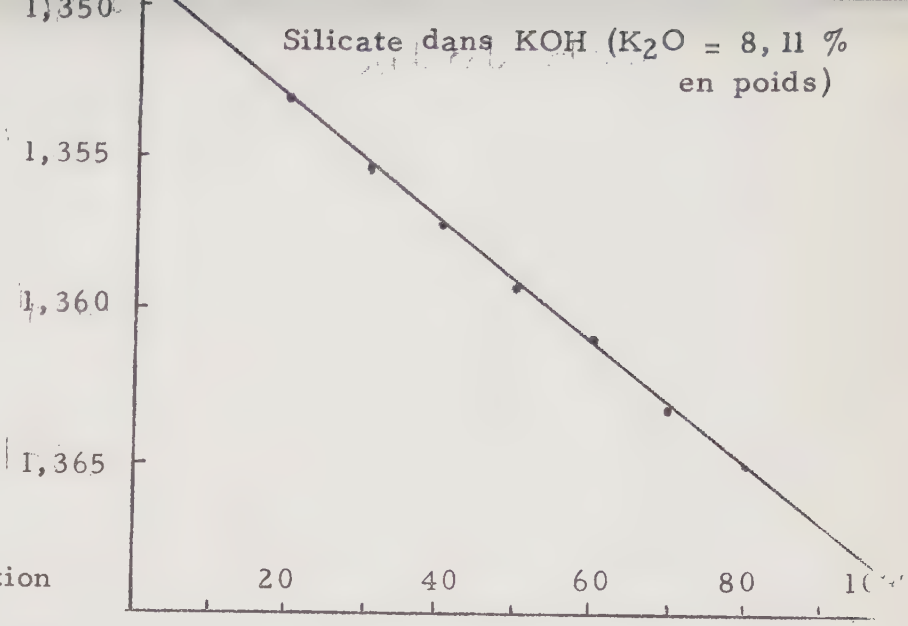
TABLEAU IX

% de la solution de KOH dans l'eau en poids	n
-	1,333
5 %	1,33375
10	1,3345
20	1,3365
30	1,3380
40	1,3395
50	1,34125
60	1,3430
70	1,3445
80	1,3440
100	1,3490

TABLEAU X

% de la solution de silicate dans KOH en poids	n
-	1,3490
9,84	1,35175
20,65	1,3530
30,14	1,3555
40,16	1,35725
50,32	1,3590
60,22	1,3610
69,99	1,36325
80,05	1,3650
100	1,3690


KOH dans l'eau
1,340
1,345
1,350
20
40
60
80
100 % de la solution
KOH en poids


Silicate dans KOH (K_2O = 8, 11 % en poids)
1,350
1,355
1,360
1,365
20
40
60
80
de la solution de silicate

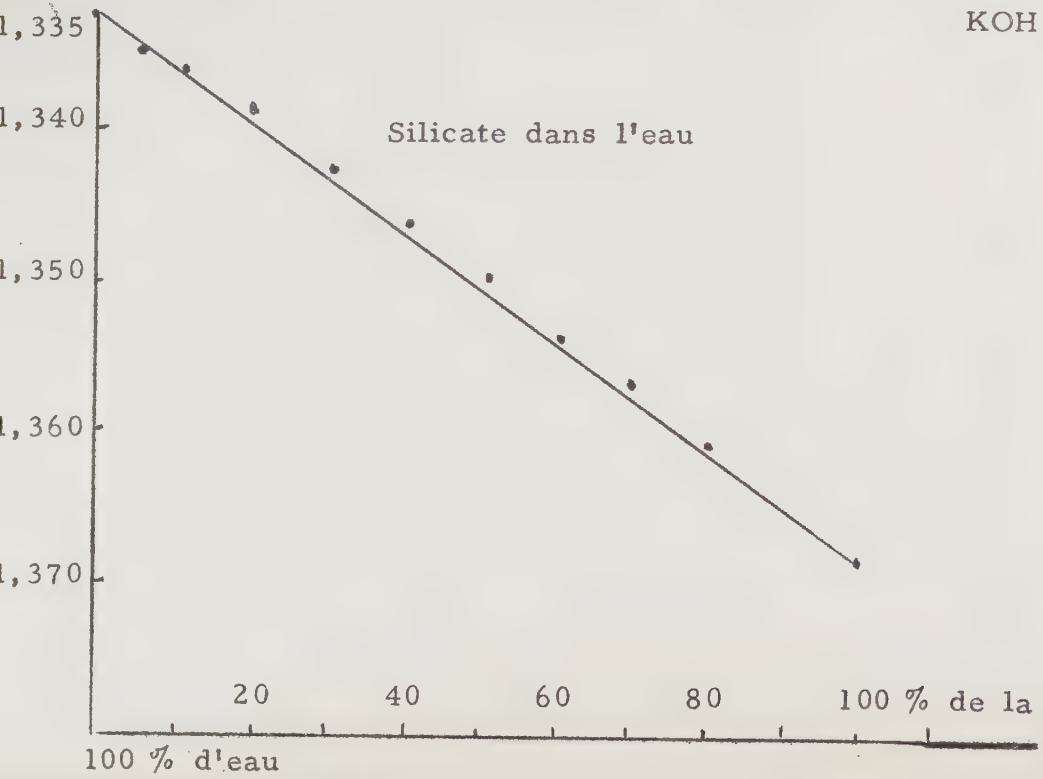

Silicate dans l'eau
1,335
1,340
1,350
1,360
1,370
20
40
60
80
100 % de la solution de silicate en poids
100 % d'eau

Figure n° 5

b) Mesure de $\frac{\partial n}{\partial C}$ proprement dite

Puisque les différents nombres obtenus sont des droites, on a la relation :

$$n - n_o = K_1 (K_2O) + K_2 (Si\ O_2)$$

$K_1 = C^{te}$ $K_2 = C^{te}$ ( ) = concentration

n = indice de la solution

n_o = indice du solvant

C = concentration en $Si\ O_2$ ou $Si\ O_2 + K_2O$ en g/ml

(tableaux XI et XII)

Il suffit de calculer le rapport $\frac{n - n_o}{C}$ pour calculer la masse moléculaire.

C.- Résultats concernant les masses moléculaires

Les calculs sont résumés dans les tableaux XI et XII.

Il faut remarquer que nous avons pu mesurer des masses moléculaires très petites par rapport aux mesures faites par les précédents auteurs.

Nous avons étudié successivement les variations des masses moléculaires des silicates en fonction :

- du rapport $Si\ O_2/K_2O$ mol
- de la température
- du temps.

TABLEAU XI_a

	$n_s = n - n_o$	Poids de 50 ml de solution silicates en g.	Si O_2 g./l	froide $\left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0}^{C=0}$	froide M	chaude $\left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0}^{C=0}$	chaude M
B_1	0,030	57,6020	42,856	75	268	75	268
B_2	0,0285	57,6151	64,874	210	243	215	249
B_3	0,0385	60,9934	144,31	200	694	310	448
B_4	0,0315	59,3470	133,228	20	8570	180	952
B_5	0,0275	58,1500	136,536	12,5	19476	170	1432
B_6	0,0255	57,7135	140,44	1,25	240000	140	2140
B_7	0,0230	57,1924	137,308	0,8	440000	50	7043

Ce tableau XI_a se rapporte uniquement au calcul de la concentration en Si O_2 dans les rapports $\partial n / \partial C$ (page 44)

TABLEAU XI_b

	K_2O g/l	$SiO_2 + K_2O$ g/l	$\frac{dn}{dc}$	froide		chaude	
				$\left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0}^{C=0}$	M	$\left[\frac{C}{I}\right]_{\theta=0}^{C=0}$	M
B_1	125,510	168,366	0,1782	75	-	75	-
B_2	110,010	174,884	0,1629	210	1775	215	1700
B_3	141,430	285,740	0,1347	200	2729	310	1760
B_4	106,302	237,530	0,1329	20	28072	180	3119
B_5	84,352	220,888	0,1245	12,5	51000	170	3750
B_6	72,57	213,01	0,1197	1,25	500,000	140	4935
B_7	60,509	197,817	0,1163	0,8	aussi grande	50	14639

Ce tableau XI_b tient compte du fait que, en principe, il faut compter un certain nombre de molécules de K_2O dans une molécules de silicate. Nous avons calculé les différentes concentrations $SiO_2 + K_2O$ pour les différents rapports dn/dc. Nous pouvons donc penser que les valeurs réelles des masses moléculaires sont comprises entre les valeurs calculées dans les tableaux XI_a et XI_b pour chacun des rapports SiO_2/K_2O.

TABLEAU XII

	n_s / $n - n_o$	Poids de 50 ml de solution de silicate en g.	$Si O_2$ g/l	K_2C g/l	$\frac{d n}{d c}$ $c = C_{Si O_2} + C_{K_2O}$	$\left[\frac{C}{I}\right]_{\theta = 0}$ $C = 0$	M $c = C_{SiO_2}$	M $c = C_{SiO_2} + C_{K_2O}$
A_2	0,0265	56,7613	58,225	97,950	0,1697	140	340	2450
A_3	0,0385	60,7218	131,766	138,396	0,1425	100	1156	4867
A_4	0,0315	59,2124	133,82	104,547	0,1321	10	17828	56800
A_6	0,0245	57,524	136,724	70,675	0,1181	10	30762	71089

A = La solution froide gardée 5-6 semaines à la température du laboratoire

a) Influence du rapport Si O_2/K_2O mol

Traçons les courbes qui représentent les variations de masses moléculaires en fonction des variations des rapports Si O_2/K_2O mol, pour les différents cas.

Nous constatons que la masse moléculaire croît quand le rapport Si O_2/K_2O croît.

Pour les courbes 1 et 2, la masse moléculaire varie brusquement à partir du rapport Si O_2/K_2O = 1,5/1, tandis que la courbe 3 présente deux changements de pente : entre les rapports 1,5/1 et 2/1 et au-delà du rapport 3/1. La masse moléculaire est constante jusqu'au rapport 1/1 et varie linéairement en fonction du rapport Si O_2/K_2O s'il est compris entre 1,5/1 et 2,5/1. On peut donc déterminer graphiquement les poids théoriques X, Y pour les rapports 1,3/1 et 2,9/1 pour lesquels se produit un changement dans la nature des solutions de silicates.

b) Influence de la température

Il suffit de comparer les courbes 2 et 3 établies pour B froide et B chaude. Elles sont confondues, jusqu'au rapport 1/1 mais la courbe 2 change très brusquement de pente tandis que la courbe 3 présente deux changements de pente beaucoup moins rapides.

c) Influence du "temps"

Les courbes 1 et 2 montrent que si on laisse les solutions vieillir avant de faire la mesure, la masse moléculaire,

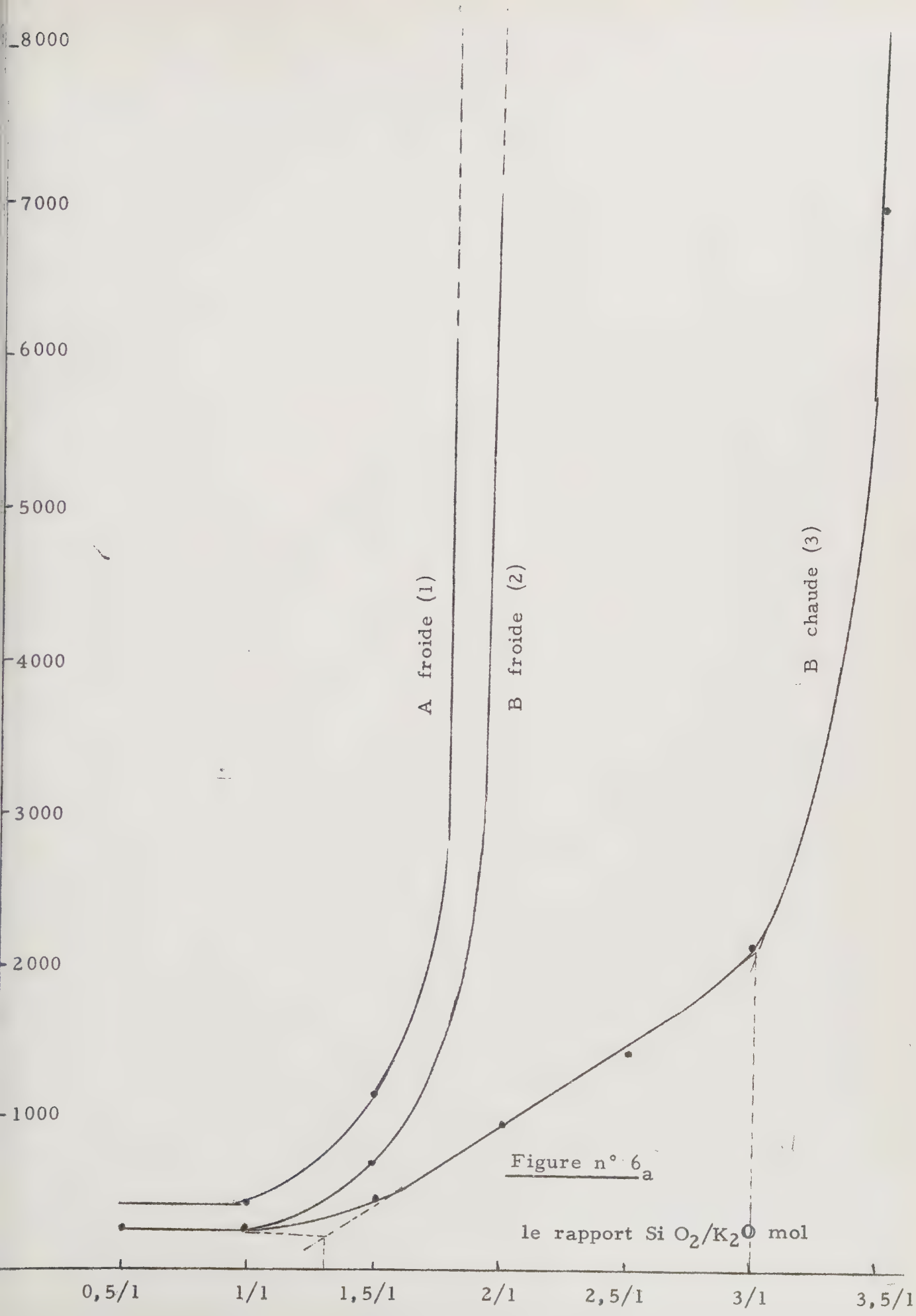

8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
A froide (1)
B froide (2)
B chaude (3)
0,5/1
1/1
1,5/1
2/1
2,5/1
3/1
3,5/1
le rapport Si O_2/K_2O mol

Figure n° 6a

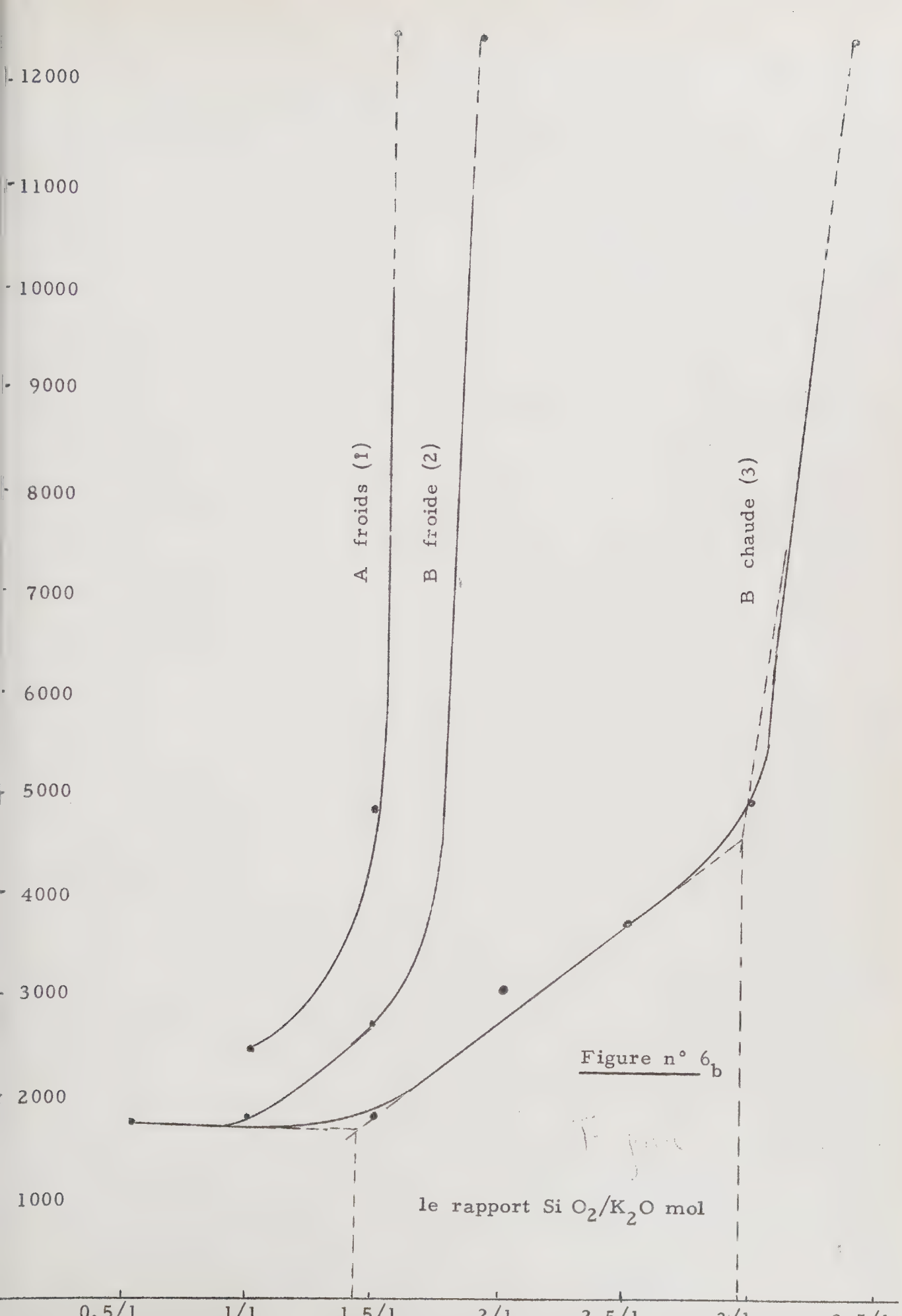

12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
A froids (1)
B froide (2)
B chaude (3)
0,5/1
1/1
1,5/1
2/1
2,5/1
3/1
3,5/1
le rapport Si O_2/K_2O mol

Figure n° 6_b

jusqu'au rapport 1,5/1 est plus grande dans le cas de la solution la plus anciennement préparée. Mais ensuite elle varie moins rapidement que celle des solutions mesurées fraîches.

D.- Discussion des résultats

a) Influence du rapport Si O_2/K_2O mol

Les brusques augmentations de masses moléculaires en fonction du rapport Si O_2/K_2O mol peuvent être attribuées à la polymérisation en dépolymérisation dans les solutions de silicates.

Quand le rapport Si O_2/K_2O augmente, la polymérisation augmente. Elle est pratiquement nulle jusqu'au rapport 1/1, puis elle devient importante.

b) Influence de la température

Nous constatons qu'une augmentation de température même assez peu importante provoque une dépolymérisation des silicates, d'autant plus grande que le rapport Si O_2/K_2O mol initial est plus élevé.

c) Influence du "temps"

Pour les faibles rapports Si O_2/K_2O mol, la polymérisation est plus importante pour les solutions les plus vieilles.

A partir du rapport 2/1 (environ) les masses moléculaires sont bien plus grandes pour la solution B froide récente que pour la solution A froide ancienne, mais il semble que l'on ne puisse pas parler de dépolymérisation D'ailleurs les solutions obtenues

au-delà de ce rapport sont laiteuses et la solubilité du silicate ne peut être obtenue qu'au bout d'un certain temps : on est alors dans le cas des mesures faites pour A froide. La comparaison n'est donc plus possible.

CHAPITRE VIII

FACTEUR DE DEPOLARISATION

I. Rappel théorique

Si l'on se rappelle la définition du facteur de dépolarisation ρ (page 21), sa détermination est possible par la mesure de l'intensité diffusée pour des solutions mères de concentrations différentes, pour la lumière horizontale et verticale et un angle de 90°. Nous avons retranché l'intensité diffusée par le solvant pur :

$$\rho = \frac{I_{h\ 90°} - I_{o\ h\ 90°}}{I_{v\ 90°} - I_{o\ v\ 90°}}$$

I_h : intensité lumière horizontale

I_v : intensité lumière verticale

L'indice o se rapporte au solvant.

Le facteur de dépolarisation ρ est trouvé en extrapolant à concentration nulle.

Le facteur de CABANNES $C = \frac{6 + 6\rho}{6 - 7\rho}$ peut en être déduit immédiatement. Il est égal à 1 si l'on néglige ρ pour les valeurs inférieures à 0,005.

2) Résultats

a) Facteur de dépolarisation

Nous indiquons différentes valeurs de ρ (tableau XIII - figure 7) pour des solutions correspondant à des domaines différents

TABLEAU XIII

	B_1 froide					B_4 froide					B_7 froide				
	H_o	V_e	$I_{h_o 90°} - I_{V_e 90°}$ / $I_{o h_o 90}$	$I_{o V_e 90°}$	ρ	H_o	V_e	$I_{h_o 90°} - I_{V_e 90°}$ / $I_{o h_o 90}$	$I_{o V_e 90}$	ρ	H_o	V_e	$I_{h_o 90°} - I_{o h_o 90°}$	$I_{V_e 90°} - I_{o V_e 90°}$	ρ
Solvant	1	3	-	-	-	1	3	-	-	-	1	3	-	-	-
C_M	3	34	2	31	0,064	3,5	40,5	2,5	37,5	0,066	4,5	91	3,5	88	0,06
2/3 C_M	2	20,5	1	17,5	0,057	3	38,5	2	35,5	0,056	3,5	59	2,5	56	0,044
1/2 C_M	1,75	14	0,75	11	0,068	2	32,5	1	29,5	0,034	2	49	1	46	0,022
1/3 C_M	1,75	11	0,75	8	0,094	2	29	1	26	0,038	1,5	33	0,5	30	0,017
1/4 C_M	1,25	7	0,25	4	0,062	1,5	16,5	0,5	13,5	0,037	1,25	25	0,25	22	0,011

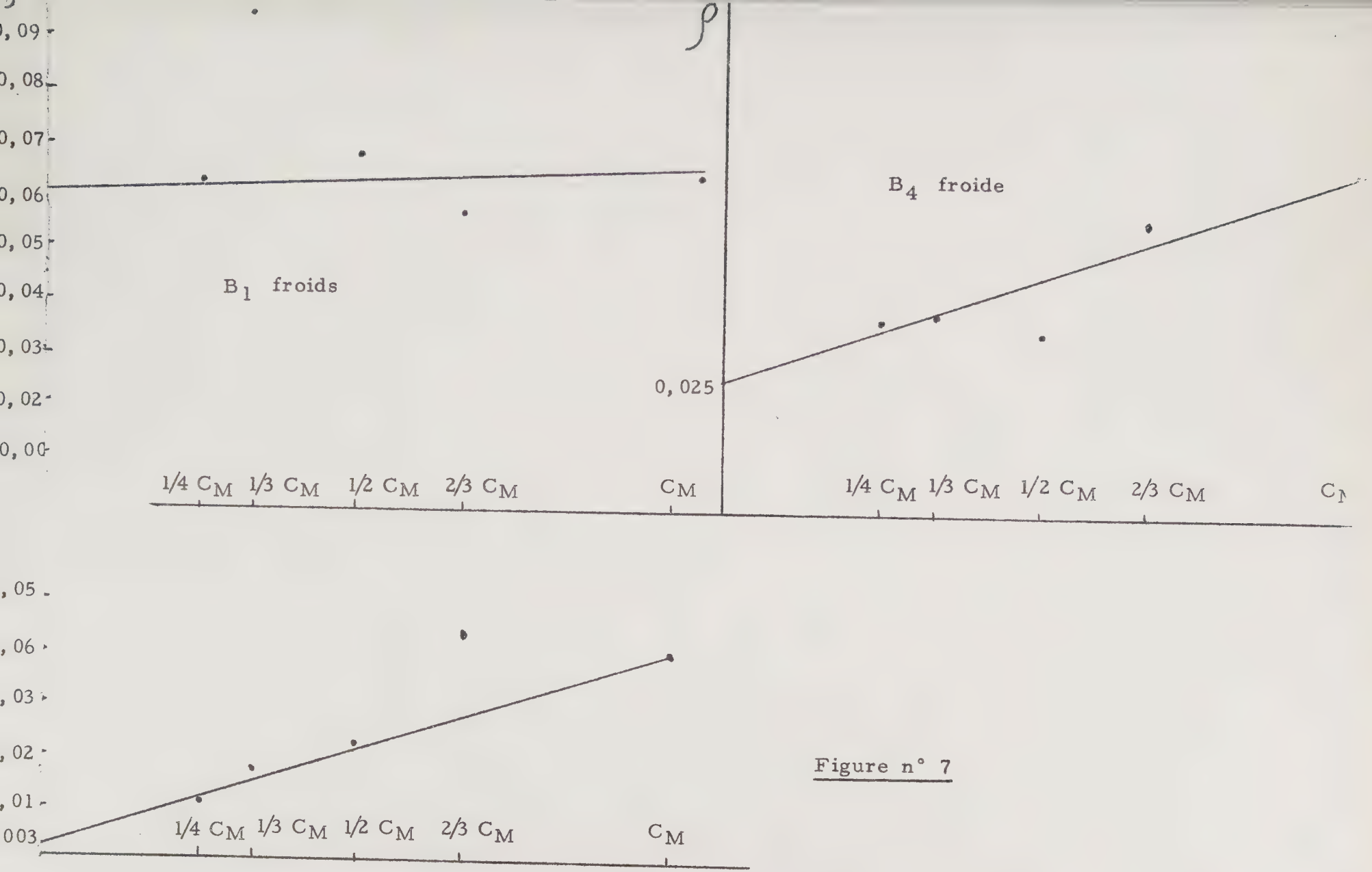

ρ
0, 09
0, 08
0, 07
0, 06
0, 05
0, 04
0, 03
0, 02
0, 00
B1 froids
1/4 CM 1/3 CM 1/2 CM 2/3 CM CM
0, 025
B4 froide
1/4 CM 1/3 CM 1/2 CM 2/3 CM
, 05
, 06
, 03
, 02
, 01
003
1/4 CM 1/3 CM 1/2 CM 2/3 CM CM

Figure n° 7

de masses moléculaires.

La valeur de ρ trouvée graphiquement par extrapolation diminue quand la masse moléculaire augmente :

$$\rho = 0,060 \longrightarrow B_1$$

$$\rho = 0,025 \longrightarrow B_4$$

$$\rho = 0,003 \longrightarrow B_7$$

b) Facteur de CABANNES

Les valeurs moyennes trouvées

M	ρ_m	c_m
Petites $\longrightarrow$ 1,5/1	0,060	1,14
Moyennes $\longrightarrow$ 2,5/1	0,025	1,056
Grandes $>$ 2,5/1	0,005	1

montrent que le facteur de CABANNES est, dans le cas des silicates, très important pour les petites masses moléculaires.

CHAPITRE IX

RAYON DE GIRATION

I. Rappel théorique

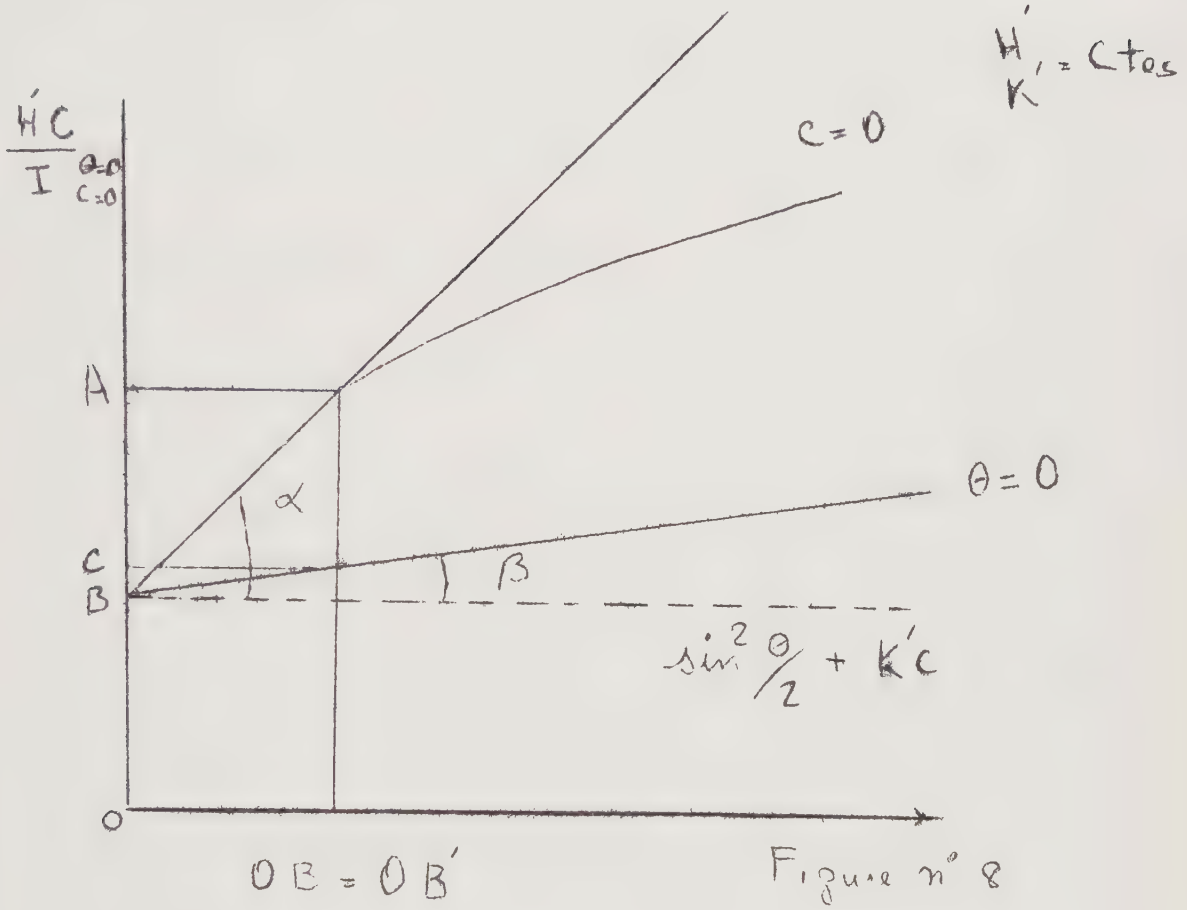


Figure n° 8

Ce schéma, obtenu à partir des Zimmplots permet de déterminer le rayon de giration $\bar{\rho}_Z$ qui est fourni par la pente à l'origine de la courbe à concentration nulle. Nous appliquons la formule (P. 24)

$$\bar{\rho}_Z = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \frac{\lambda}{n_o} \sqrt{\frac{\text{pente}}{OB}} \qquad \text{pente} = OA - OB$$

$$\bar{\rho}_Z = \frac{752}{n_o} \sqrt{\frac{OA - OB}{OB}}$$

TABLEAU XIV

	OA	OB	$\sqrt{\frac{OA-OB}{OB}}$	ρ	L
B_{II}	95	35	1,32	742,6	1820
B_{III}	91	31	1,41	793,3	1945
B_{IV}	60	18	1,52	855,1	2100
B_{V}	28	8	1,58	889	2178
B_{VI}	130	35	1,64	922,7	2260
B_{VII}	22	5	1,84	1035,2	2540

n_o = indice du solvant = 1,333 = pour l'eau pure, d'où

$$\rho_Z = 562,6 \sqrt{\frac{OA - OB}{OB}}$$

De la valeur de ρ nous avons essayé de déduire la longueur L des chaînes de polymères. Etant données les hypothèses concernant la polymérisation des silicates, nous avons pensé que ceux-ci pourraient être sous forme de bâtonnets et appliqué la formule correspondante :

$$\rho_Z^2 = \frac{L^2}{6}$$

II. Résultats

Nous avons dû utiliser pour dresser le tableau XIV, des résultats relatifs à deux séries préparées dans les mêmes conditions (donc de masses moléculaires voisines) car les premiers calculs concernant B chaude n'étaient pas réguliers pour les cas B_{II} et B_V.

Nous constatons que le rayon de giration, et par conséquent la longueur L, augmente quand la masse moléculaire croît.

CONCLUSION

Dans le travail présenté, nous avons étudié les masses moléculaires des silicates de potassium en solution par diffusion de la lumière.

Il faut remarquer que nous avons pu mesurer des masses moléculaires très petites par rapport aux mesures faites par les précédents auteurs.

Nous avons déterminé les meilleures conditions de préparation des silicates et nous avons étudié successivement les variations des masses moléculaires des silicates en fonction du rapport molaire Si O_2/K_2O, de la température et du temps.

Nous avons constaté que la masse moléculaire croît quand le rapport molaire Si O_2/K_2O croît : elle est à peu près constante jusqu'au rapport Si O_2/K_2O = 1/1, et qu'elle croît linéairement entre les rapports 1,5/1 et 2,5/1. Puis, elle augmente brusquement au-delà de ce dernier rapport.

Nous avons constaté qu'une augmentation de température, même assez importante, provoque une dépolymérisation des des silicates, d'autant plus grande que le rapport molaire SiO_2/K_2O initial est plus élevé. Ainsi, jusqu'au rapport molaire Si O_2/K_2O 1/1, la masse moléculaire ne varie pas, mais à partir de ce même rapport 1/1, la dépolymérisation est très importante, quand le rapport

molaire $Si\,O_2/K_2O$ croît.

Rapport $\frac{Si\,O_2}{K_2O}$	M			
	pour la solution froide		pour la solution chaude 42° (2-3 semaines)	
	$C=C_{Si\,O_2}$	$C=C_{Si\,O_2}+C_{K_2O}$	$C=C_{Si\,O_2}$	$C=C_{Si\,O_2}+C_{K_2O}$
1/1	243	1775	249	1700
1,5/1	694	2729	448	1760
2/1	8570	28072	952	3119
2,5/1	19476	51000	1432	3750
3/1	> 100 000		2140	4935

Ceci est en conformité avec les résultats obtenus précédemment par Mlle P. Hémont dans l'étude du pH de solutions de silicates de potassium. Mlle Hémont a en effet montré que des solutions conservées à chaud pendant des temps variant de 1 à 4 semaines voient leur pH diminuer, ce qui ne peut s'expliquer que par l'apparition de groupements acides libérés par la dépolymérisation.

Dans un travail non publié, effectué en 1956 sous la direction du Professeur Chatelet, M. G. Lagarde étudiant la viscosité

des solutions de silicates de potassium à 25° n'avait trouvé aucune variation de viscosité de ces solutions au cours de leur vieillissement (72 jours maximum).

Par contre, nous avons étudié la différence entre les masses moléculaires des solutions froides, fraîchement préparées ou conservées pendant un certain temps et nous avons constaté que la masse moléculaire des solutions de silicates augmente en fonction du temps, c'est à dire que les silicates en solution se polymérisent.

Nous avons aussi noté la variation du facteur de dépolarisation qui est importante dans le cas des petites masses moléculaires déterminées par la méthode de diffusion de la lumière.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BENOIT H.
Cours de 3ème Cycle de Physico-chimie rédigé par D. MARTIN. Faculté des Sciences de Strasbourg (France)

(2) BENOIT H., STOCKMAYER H.H.
J. Phys. Rad., 17, 21 (1956)

(3) BKOUCHE J.
Thèse de Doctorat 3ème Cycle, 1962, Paris

(4) DEBYE P. et NAUMANN R.V.
J. Phys. Chem., 55, 1-9 (1951)

(5) FRICKE R. et HÜTTIG G.F.
Handbuch der Allgemeinen (Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H. 1937)
9 Hydroxyde und Oxydhydrate, p. 146

(6) GREENBERG S.A.
J. Am. Chem. Soc., 80, 6508 (1958)

(7) GREENBERG S.A.
J. Phys. Chem., 61, 960-5 (1957)

(8) GREENBERG S.A. et D. SINCLAIR
J. Phys. Chem., 59, 435-40 (1955)

(9) HAGG G.
Z. Anorg. Allgem. Chem., 155, 21-41 (1926)

(10) HAHN F.L. et KLOCKMANN R.
Z. Physik. Chem., A 146, 373 (1930)

(11) HEMONT P.
Diplôme d'Etudes Supérieures, 1960, Paris

(12) HOLLEMAN-WIBERG
Lehrbuch der anorganischen Chemie
(47-56 Auflage)

(13) JANDER G. et JAHR K.F.
Kolloid Beihfte 41, 48-47 (1934)

(14) JANDER G. et HEUKESHOVEN W.
Z. anorg. u. Allgem. Chem., 201, 301 (1931)

(15) ILER R.K.
Coll. Chemistry of Silica and Silicates, p.18-33

(16) ILER R.K.
J. Phys. Chem., 57, 604-7 (1953)

(17) NAUMANN R.V. et DEBYE P.
J. Chem. Phys., 17, 664 (1949)

(18) POUYET J.
Technique et appareil de mesure de diffusion de la lumière

(19) ROLLER P.S. et ERVIN G.
J. Am. Chem. Soc., 62, 461-71 (1940)

(20) STACEY K.A.
Light scattering in phisical chemistry
Butherworths, London (1956)

(21) STUART H.A.
Die Physik der Hochpolymeren
Springer Verlag, Berlin (1952)

(22) TRADWELL W.D. et WIELAND W.
Helv. Chim. Acta, 13, 842-864 (1930)

(23) WEYL W.A.
A new approach to surf. Chemistry and to heterogeneous catalysis, p. 47

(24) WIPPLER L. et SCHEIBLING G.
J. Chim. phys., 51, 201 (1954)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Structure des polysaccharides du bois

Vu et approuvé :
Paris, le 18 décembre 1964
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE